
Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria

Solution Manual (Persian)

Third Edition

John M. Praunitz
Rudiger N. Lichtenthaler
Edmundo Gomes de Azevedo



Content

Part One: Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria

Chapter 1: Classical Thermodynamics of Phase Equilibria	1
Chapter 2: Thermodynamic Properties from Volumetric Data	13
Chapter 3: Fugacities in Gas Mixtures	22
Chapter 4: Fugacities in Liquid Mixtures: Excess Functions	43
Chapter 5: Fugacities in Liquid Mixtures: Models and Theories of Solutions	57
Chapter 6: Solubilities of Gases in Liquids	64
Chapter 7: Solubilities of Solids in Liquids	71
Chapter 8: High Pressure Equilibria	79
Appendix A: Additional Problems	83
Appendix B: Application of EOSs in Equilibrium Calculation	100

Part Two: Statistical Mechanics

Chapter 1: Introduction and Review	1
Chapter 2: The Canonical Ensemble	10
Chapter 3: Other Ensemble and fluctuations	23
Chapter 4: Ideal Monoatomic Gas	30
Chapter 5: Ideal Diatomic Gas	37
Chapter 6: Ideal Polyatomic Gas	51

Part One
Molecular Thermodynamics of Fluid Phase
Equilibria

Chapter 1

Classical Thermodynamics of Phase Equilibria

۱- ضریب انبساط حجمی جیوه در دمای $0^\circ C$ برابر $(^\circ C)^{-1} 18 \times 10^{-5}$ و ضریب تراکم پذیری κ_T برابر $(bar)^{-1} 32 \times 10^{-6}$ می‌باشند. اگر جیوه در حجم ثابت از دمای $0^\circ C$ تا $1^\circ C$ گرم شود، فشار سیستم چقدر خواهد بود؟

$$\kappa_T = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T$$

(حل)

$$\kappa = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T, \beta = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_p \Rightarrow \frac{\kappa}{\beta} = - \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_p$$

می‌دانیم:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_p \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_v = -1 \Rightarrow \frac{\kappa}{\beta} = \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_v$$

$$\Rightarrow dp = \frac{\beta}{\kappa} dT \Rightarrow \int_{p_1}^{p_2} dp = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\beta}{\kappa} dT \Rightarrow \Delta p = \frac{18 \times 10^{-5}}{5.32 \times 10^{-6}} \times 1 \Rightarrow \Delta p = 33.83458647 \text{ bar}$$

۲- برای گازی که رفتار آن از معادله $P \left(\frac{v}{n} - b \right) = RT$ تبعیت می‌کند، عبارتهای $\left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_T$ ، $\left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T$

را پیدا کنید. همچنین مقادیر $\Delta A, \Delta G, \Delta H, \Delta V, \Delta S$ را برای تغییری همدمای بدست آورید.

(حل)

$$\begin{aligned} a) \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T &= ? \quad \text{We Know} \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T \\ p \left(\frac{V}{n} - b \right) &= RT \Rightarrow p = \frac{RT}{\bar{V} - b} \Rightarrow \partial p = \frac{R}{\bar{V} - b} \partial T \\ \Rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{\bar{V}} &= \left(\frac{\partial \bar{s}}{\partial \bar{V}} \right) = \frac{R}{\bar{V} - b} \Rightarrow \int_{\bar{s}_1}^{\bar{s}_2} d\bar{s} = \int_{\bar{V}_1}^{\bar{V}_2} \frac{R}{\bar{V} - b} d\bar{V} \\ \Rightarrow \Delta \bar{S} &= R \ln \frac{\bar{V}_2 - b}{\bar{V}_1 - b} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} b) \left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_T &= ? \quad \text{We Know} \quad \left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \\ P(\bar{V} - b) &= RT \Rightarrow P d\bar{V} = R dT \Rightarrow \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{P} \\ - \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial T} \right)_p &= \left(\frac{\partial \bar{s}}{\partial P} \right)_T = \frac{-R}{P} \Rightarrow \int_{\bar{s}_1}^{\bar{s}_2} d\bar{s} = \int_{p_1}^{p_2} - \frac{R}{p} dp \Rightarrow \Delta \bar{S} = R \ln \frac{P_1}{P_2} \end{aligned}$$

$$c) \left(\frac{\partial u}{\partial V} \right)_T = ? \quad \text{We Know} \quad \left(\frac{\partial u}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right) - P$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial \bar{u}}{\partial \bar{V}} \right)_T = \frac{RT}{\bar{V} - b} - P = 0 \Rightarrow \bar{u} = C$$

\bar{u} مستقل از \bar{V} و وابسته به دماست.

$$d) \left(\frac{\partial u}{\partial p} \right)_T = ? \quad du = Tds - pdv$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial u}{\partial p} \right)_T = T \left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_T - p \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T \quad \because \text{we Know} \left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial u}{\partial p} \right)_T = -T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - p \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T \quad p(\bar{V} - b) = R$$

$$pd\bar{V} + \bar{V}dp - b dp = 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial p} \right)_T = \frac{b - \bar{V}}{p}$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial \bar{u}}{\partial p} \right)_T = \frac{-RT}{p} + \bar{V} - b = b - \bar{V} + \bar{V} - b = 0 \Rightarrow \bar{u} = C$$

$\partial \bar{u}$ در شکل همدم صفر است که نشان می‌دهد که \bar{u} به دما وابسته است.

$$e) \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = ? \quad \because \text{we know} \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial \bar{H}}{\partial P} \right)_T = \bar{V} - \bar{V} + b = b \Rightarrow \Delta \bar{H} = b \Delta P$$

$$f) \left(\frac{\partial \bar{A}}{\partial \bar{V}} \right)_T = -p \Rightarrow \int_{\bar{A}_1}^{\bar{A}_2} d\bar{A} = \int_{\bar{V}_1}^{\bar{V}_2} -pd\bar{V} = \int_{\bar{V}_1}^{\bar{V}_2} \frac{-RT}{\bar{V} - b} d\bar{V}$$

$$\Delta \bar{A} = RT \ln \frac{\bar{V}_1 - b}{\bar{V} - b}$$

۳- اگر انتروپی استاندارد آب مایع در دمای 298.15 K برابر $69.96 \text{ Jk}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ باشد انتروپی بخار آب را در حالت استاندارد (گاز ایده‌آل در دمای 298.15 K و فشار 1 bar) محاسبه کنید. فشار بخار آب در دمای 298.15 K برابر 3168 Pa و آنتالپی تبخیر آن 2.436 kJg^{-1} می‌باشد.

(حل) فرایند زیر را در نظر می‌گیریم:

$$S_g - S_L = \frac{h_{fg}}{T}, S_{ig} - S_g = -S^R (\text{residual entropy}), S'_{ig} - S_{ig} = -\frac{\bar{R}}{m} \ln \frac{P_2}{P_1}$$

$$\Rightarrow \Delta S = (S_g - S_L) + (S_{ig} - S_g) + (S'_{ig} - S_{ig}) = S'_{ig} - S_L \Rightarrow S'_{ig} = S_L + \Delta S$$

$$\frac{S^R}{R} = P_r \left(\frac{dB^\circ}{dT_r} + w \frac{dB^1}{dT_r} \right)$$

$$\begin{aligned}
B^{\circ} &= 0.083 - \frac{0.422}{T_r^{106}} \Rightarrow \frac{dB^{\circ}}{dT_r} = \frac{0.675}{T_r^{2.6}} \\
B^1 &= 0.139 - \frac{0.172}{T_r^{4.2}} \Rightarrow \frac{dB^1}{dT_r} = \frac{0.722}{T_r^{5.2}} \\
P_r &= \frac{3168 \times 10^{-5}}{220.5}, \quad T_r = \frac{298.15}{647.3}, \quad w = 0344 \Rightarrow S^R = -2.2762 \times 10^{-2} \frac{J}{mol \ K} \\
S_{fg} &= \frac{h_{fg}}{T} = \frac{2.436 \times 1000 \times 18.01528}{298.15} \Rightarrow S_{fg} = 147.2 \frac{J}{mol \ K} \\
\Rightarrow \Delta S &= 147.2 + 2.2276 \times 10^{-2} - \frac{8.3144}{1} \ln \frac{1.01325}{3168 \times 10^{-5}} = 118.4 \frac{J}{mol \ K} \\
\Rightarrow S'_{ig} &= 118.4 + 69.96 \Rightarrow S'_{ig} = 188.36 \frac{J}{mol \ K}
\end{aligned}$$

۴- حجم کاهیده (α) اختلاف بین حجم گاز ایده‌آل و حجم گاز حقیقی می‌باشد و بصورت زیر تعریف می‌گردد:

$$\alpha = \frac{RT}{P} - v$$

برای گازی معلوم، در دمای $100^{\circ}C$ و حجم مولی های متفاوت، α اندازه گیری و نتایج بوسیله رابطه تجربی $\alpha = 2 - (3/v^2)$ بیان شده است که در آن v دارای دیمانسیون $l \text{ mol}^{-1}$ می‌باشد. سرعت صوت از رابطه $w^2 = g_c v^2 \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T$ بدست می‌آید که در آن θ_c ثابتی بدون بعد و برابر $1 \text{ kgmN}^{-1} \text{ S}^{-2}$ می‌باشد. سرعت صوت را برای این گاز در دمای $100^{\circ}C$ در حجم مولی 23 لیتر محاسبه کنید. جرم مولی برابر 100 gmol^{-1} و k برابر 1.4 می‌باشند.

(حل)

$$\begin{aligned}
2 - \frac{3}{v^2} &= \alpha, \quad \alpha = \frac{RT}{P} - v \\
2 - \frac{3}{v^2} &= \frac{RT}{P} - v \Rightarrow \frac{RT}{P} + \frac{3 - v^3}{v^2} = 2 \\
\frac{-RT}{P^2} dp + \frac{-3v^2(v^2) - 2v(3 - v^3)}{v^4} dv &= 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T = \frac{-p^2(v^3 + 6)}{RTv^3} \\
w^2 &= -g_c k v^2 \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T \\
\Rightarrow w^2 &= -g_c k v^2 \left[\frac{-p^2(v^3 + 6)}{RTv^3} \right] = \frac{p^2 g_c k (v^3 + 6)}{RTv}
\end{aligned}$$

$$p = \frac{RTv^2}{v^3 + 2v^2 - 3} \quad v = 2.3 \text{ l/mol}, R = 0.0820567 \frac{\text{atm. l}}{\text{mol K}}$$

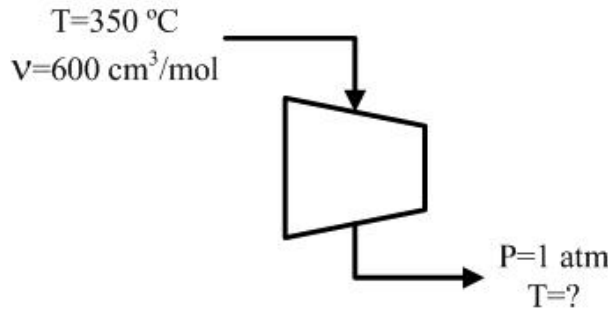
$$\Rightarrow p = 8.20261 \text{ atm} \Rightarrow \frac{p^2(v^3 + 6)}{RTv} = 17.3565 \frac{\text{atm. l}}{\text{mol}}$$

$$w^2 = 17.3565 \times 1.01325 \times 10^5 \times 10^{-3} \frac{\text{Pa.m}^3}{\text{mol}} \times 1 \times 1000 \times \frac{1}{M} \times 1.4$$

$$\Rightarrow w^2 = 24621.05244 \frac{\text{m}^2}{\text{s}^2} \Rightarrow w = 156.911 \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

۵- گازی در دمای 350°C و حجم مولی $600 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ توسط توربین ایزنتروپیک منبسط می‌شود. فشار خروجی I اتمسفر است. دمای خروجی را محاسبه کنید؟ ظرفیت حرارتی گاز ایده آل در فشار ثابت برابر است با $C_p = 33.5 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

خواص PVT این گاز از معادله واندروالس محاسبه می‌شود که در آن $a = 56 \times 10^5 \text{ bar}(\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1})^2$ و $b = 45 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ می‌باشند.



(حل)

$$C_p^{ig} = 33.5 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$$

$$S = S(T, v)$$

$$\Rightarrow ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_T dv \quad \because du = Tds - pdv$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v = T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v \Rightarrow \frac{c_v^{ig}}{T} = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v = \frac{C_p^{ig} - R}{T}$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \quad \because \text{from equation of state: } p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$

$$dp = \frac{R}{v-b} dT \Rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v-b}$$

$$\Rightarrow ds = \frac{C_p^{ig} - R}{T} dT + \frac{R}{v - b} dv = 0 \quad (isentropic)$$

$$\Rightarrow \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p^{ig} - R}{T} dT = - \int_{v_1}^{v_2} \frac{R}{v - b} dv$$

$$\Rightarrow (C_p^{ig} - R) \ln \frac{T_2}{T_1} = R \ln \frac{v_1 - b}{v_2 - b} \Rightarrow \ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{R}{C_p^{ig} - R} \ln \frac{v_1 - b}{v_2 - b}$$

$$\Rightarrow T_2 = T_1 \left(\frac{v_1 - b}{v_2 - b} \right)^{\frac{R}{C_p^{ig} - R}} \quad (I)$$

$$p_2 = \frac{RT_2}{v_2 - b} - \frac{a}{v_2^2}$$

$$P_2 = \frac{RT_1 \left(\frac{v_1 - b}{v_2 - b} \right)^{\frac{R}{C_p^{ig} - R}}}{v_2 - b} - \frac{a}{v_2^2} \quad (II) \quad data \begin{cases} a = 56E5 \frac{bar \cdot cm^6}{mol^2} \\ b = 45 \frac{cm^3}{mol} \\ p_2 = 1 atm = 1.01325 \text{ bar} \\ v_1 = 600 \frac{cm^3}{mol} \end{cases}$$

پس از حل معادله (II):

$$1.01325 = \frac{83.1433 \times (350 + 273.15) \left(\frac{600 - 45}{x - 45} \right)^{\frac{8.3144}{33.5 - 8.3144}}}{x - 45} - \frac{56E5}{x^2}$$

$$x = v_2 = 16433.61 \frac{cm^3}{mol} \xrightarrow{eq} T_2 = 203.81 \text{ K}$$

می‌توان این مساله را از مسیری دیگر شامل یک مسیر دما ثابت و سپس یک مسیر فشار ثابت نیز حل کرد:

$$S = S(T, P) \Rightarrow dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP$$

می‌دانیم:

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \\ \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \frac{c_p}{T} \end{cases}$$

از معادله واندروالس استفاده می‌کنیم:

$$Pv = RT + \left[b - \frac{a}{RT} \right] P \Rightarrow v = \frac{RT}{P} + \left[b - \frac{a}{RT} \right] \Rightarrow \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P = \frac{R}{P} + \frac{a}{RT^2}$$

$$dS = dS|_{T=cte} + dS|_{P=cte} = 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP \Big|_{T=cte} + \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P dT \Big|_{P=cte} = 0$$

$$\left[\frac{R}{P} + \frac{a}{RT^2} \right] dP = \frac{c_p}{T} dT \Rightarrow R \ln \frac{P_2}{P_1} + \frac{a}{RT_1^2} (P_2 - P_1) = c_p \ln \frac{T_3}{T_1}$$

$$P_1 = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} = \frac{83.1451 \left(\frac{\text{bar cm}^3}{\text{mol K}} \right) * 623.15(K) - 56e5 \left(\text{bar} \left(\frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \right)^2 \right)}{600 \left(\frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \right) - 45 \left(\frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \right)} - \frac{360000 \left(\frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \right)^2}{360000 \left(\frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \right)^2} =$$

$$P_1 = 77.8 \text{ bar} = 76.8 \text{ atm}$$

$$8.31451 \left(\frac{\text{J}}{\text{mol K}} \right) \ln \frac{1}{76.8} + \frac{56e5 \left(\text{bar} \left(\frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \right)^2 \right)}{83.1451 \left(\frac{\text{bar cm}^3}{\text{mol K}} \right) * (623.15)^2 (K^2)} * (1 - 76.8)(\text{atm}) *$$

$$1.01325 \frac{\text{bar}}{\text{atm}} * \frac{1 \left(\text{J/mol K} \right)}{10 \left(\frac{\text{bar cm}^3}{\text{mol K}} \right)} = 33.5 \left(\frac{\text{J}}{\text{mol K}} \right) \ln \frac{T_3}{623.15}$$

$$T_3 = 203.886 \text{ K}$$

۶- نشان دهید که وقتی معادله حالت واندروالس به فرم ویریالی نوشته می شود:

$$\frac{Pv}{RT} = 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \dots$$

ضریب دوم ویریالی از رابطه زیر محاسبه می گردد:

$$B = b - \frac{a}{RT}$$

(حل)

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}, \quad pv/RT = z$$

$$\Rightarrow \frac{RTv/(v-b) - a/v}{RT} = z \Rightarrow \frac{1}{1 - b/v} - \frac{a}{RTv} = z$$

می دانیم $\frac{b}{v} < 1$ و نیز اگر $|x| < 1$ باشد، رابطه زیر برقرار است:

$$\frac{1}{1-x} = \sum_{n=0}^{\infty} x^n$$

$$\Rightarrow 1 + \frac{b}{v} + \frac{b^2}{v^2} + \dots \frac{a}{RTv} = z \Rightarrow z = 1 + \left(b - \frac{a}{RT}\right) \frac{1}{v} + \frac{b^2}{v^2}$$

$$\Rightarrow B = b - \frac{a}{RT}, \quad C = b^2, \quad D = b^3, \dots$$

۷- ضریب دوم ویریال (B) برای گازی معین از رابطه $B = b - \frac{a}{T^2}$ بدست می‌آید که در آن a و b ثابت هستند. تغییرات انرژی داخلی این گاز را در فرآیند تغییر فشار در دمای ثابت، از فشار بسیار کم تا π محاسبه کنید. از معادله زیر برای خواص PVT استفاده کنید.

$$z = \frac{Pv}{RT} = 1 + \frac{BP}{RT}$$

(حل)

$$B = a - \frac{b}{T^2} \quad \& \quad z = 1 + \frac{BP}{RT} = \frac{Pv}{RT}$$

$$\Rightarrow Pv = RT + BP = RT + ap - \frac{bP}{T^2} \Rightarrow Pv = RT + aP - \frac{bP}{T^2}$$

$$du = Tds - pdv \Rightarrow \left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_T = T\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T - p\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \Rightarrow \left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_T = -\left[T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p + P\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T\right]$$

از معادله حالت:

$$P dv = RdT + \frac{2bP}{T^3} dT \Rightarrow \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{R}{P} + \frac{2b}{T^3}\right)$$

$$P dv + v dP = adP - \frac{b}{T^2} dp \Rightarrow P dv = \left(a - \frac{b}{T^2} - v\right) dP$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{a}{p} - \frac{b}{pT^2} - \frac{v}{p}\right)$$

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

از معادله حالت:

$$Pv = RT + aP - \frac{bP}{T^2} \Rightarrow v = \frac{RT}{P} + a - \frac{b}{T^2}$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial u}{\partial p} \right)_T = - \left[\frac{RT}{p} + \frac{2b}{T^2} + a - \frac{b}{T^2} - \frac{RT}{P} - a + \frac{b}{T^2} \right] = \frac{-2b}{T^2}$$

$$\Rightarrow \int_{u_1}^{\bar{u}_2} d\bar{u} = \int_{p_1}^{p_2} \frac{-2b}{T^2} dp \Rightarrow \bar{u}_2 - \bar{u}_1 = \frac{-2b}{T^2} (p_2 - p_1)$$

۸- معادله حالت زیر را در نظر بگیرید که در آن n و m برای هر گاز مقادیری ثابت هستند:

$$\left[p + \frac{n}{v^2 T^{1/2}} \right] (v - m) = RT$$

ضریب تراکم پذیری (z) را برای گاز دی اکسید کربن در دمای $100^\circ C$ و حجم $6.948 \text{ dm}^3 \text{ kg}^{-1}$ محاسبه کنید.

حل) در این مساله باید m و n را بصورت عمومی برای گازهای مختلف محاسبه کنیم:

$$p = \frac{RT}{v - m} - \frac{n}{v^2 T^{0.5}} \Rightarrow dp = \left(\frac{-RT}{(v - m)^2} + \frac{2n}{v^3 T^{0.5}} \right) dv$$

می دانیم در نقطه بحرانی دو رابطه زیر برقرار هستند:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T = 0 \quad \& \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2} \right)_T = 0$$

$$\Rightarrow \frac{2n}{v_c^3 T_c^{0.5}} = \frac{RT_c}{(v_c - m)^2} \quad (1), \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2} \right)_T = \frac{2RT}{(v - m)^3} - \frac{6n}{v^4 T^{0.5}}$$

$$\Rightarrow \frac{2RT_c}{(v_c - m)^3} = \frac{6n}{v_c^4 T_c^{0.5}} \quad (2) \Rightarrow \frac{(1)}{(2)} \Rightarrow m = \frac{v_c}{3}$$

و بعد از جایگزین کردن در معادله (۱) بدست می آوریم:

$$n = \frac{9}{8} RT_c^{1.5} v_c$$

از طرفی نقطه بحرانی باید در معادله حالت صدق کند:

$$z_c = \frac{3}{8}$$

$$\Rightarrow n = \frac{27}{64} \frac{R^2 T_c^{5/2}}{P_c}, \quad m = \frac{RT_c}{8P_c}$$

$$\text{for } CO_2 : T_c = 304.2 \text{ K}, P_c = 73.8 \text{ bar}, R = 83.1439 \frac{\text{bar.cm}^3}{\text{mol K}}$$

$$\Rightarrow n = 6.378E7 \text{ bar} \left(\frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \right)^2 K^{0.5}, \quad m = 42.8394 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$$

$$P = \frac{RT}{v - m} - \frac{n}{v^2 T^{0.5}} \Rightarrow z = \frac{v}{v - m} - \frac{n}{vRT^{1.5}}$$

$$\Rightarrow z = 1 + \left(m - \frac{n}{RT^{1.5}}\right) \frac{1}{v} + \frac{m^2}{v^2} + \frac{m^3}{v^3} + \dots$$

$$v = \bar{v} \times 10^{-3} \times M = 6.948 \times 10^{-3} \times 10^{-3} \times 44 = 3.05712E-4 \frac{m^3}{mol} = 305.712 \frac{cm^3}{mol}$$

$$\Rightarrow z = 1 + \left(42.8394 - \frac{6.3378E7}{83.1439 \times 373.15^{1.5}}\right) \times \frac{1}{305.712} + \left(\frac{42.8394}{305.712}\right)^2 \Rightarrow z = 0.811656$$

۱۰- محلول آبی شکر را در فشار 1 bar و دمای $25^\circ C$ در نظر بگیرید. ضریب اکتیویته آب از رابطه

$$\ln \gamma_w = A(1 - x_w)^2$$

حالت محلول ایده آل ($\gamma_w \rightarrow 1$) زمانی است که محلول حاصل فقط از آب خالص تشکیل شده

است ($x_w \rightarrow 1$). رابطه ای برای γ_s (ضریب اکتیویته شکر) بیابید که در آن زمانیکه x_w به سمت ۱ میل

می کند، γ_s به سمت ۱ میل کند.

حل) می دانیم:

$$\ln \gamma_1 = \left[\frac{\partial(nG^E/RT)}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_j} \Rightarrow A(1 - x_1)^2 = \left[\frac{\partial(nG^E/RT)}{\partial n_j} \right]_{T,P,n_j}$$

$$\Rightarrow A \frac{n_2^2}{n^2} \partial n_1 = \partial \left(n \frac{G^E}{RT} \right) \Rightarrow An_2 \left(\frac{n_2}{(n_1 + n_2)^2} \right) \partial n_1 = \partial \left(n \frac{G^E}{RT} \right)$$

$$\Rightarrow An_2 \times \frac{n_1}{n_1 + n_2} = n \frac{G^E}{RT} \Rightarrow \frac{G^E}{RT} = Ax_1 x_2$$

$$\left[\frac{\partial(nG^E/RT)}{\partial n_2} \right]_{T,P,n_1} = \ln \gamma_2 \Rightarrow \frac{\partial}{\partial n_2} \left[\frac{An_1 n_2}{n_1 + n_2} \right] = \ln \gamma_2$$

$$\Rightarrow An_1 \left(\frac{n_1 + n_2 - n_2}{(n_1 + n_2)^2} \right) = \ln \gamma_2 \Rightarrow \ln \gamma_2 = Ax_1^2 = A(1 - x_2)^2 = A(1 - x_s)^2$$

این معادله طوری نرمالایز شده که:

$$\text{if } x_s \rightarrow 1 \Rightarrow \ln \gamma_s \rightarrow 0 \quad \text{or} \quad \gamma_s \rightarrow 1$$

در صورتیکه مطلوب است بصورت زیر نرمالایز شده باشد:

$$\gamma_s \rightarrow 1 \quad \text{when} \quad x_s \rightarrow 0 \Rightarrow \frac{An_2^2}{n^2} \partial n_1 = \partial \left(n \frac{G^E}{RT} \right)$$

$$\Rightarrow An_2^2 \left(\frac{1}{(n_1 + n_2)^2} \right) \partial n_1 = \partial \left(n \frac{G^E}{RT} \right) \Rightarrow n \frac{G^E}{RT} = \frac{-An_2^2}{n_1 + n_2}$$

$$\Rightarrow \left[\frac{\partial(nG^E/RT)}{\partial n_2} \right]_{T,P,n_1} = -A \left[\frac{2n_2(n_1+n_2) - n_2^2}{(n_1+n_2)^2} \right] = A \left(\frac{2n_1n_2 + n_2^2 + n_1^2 - n_1^2}{(n_1+n_2)^2} \right)$$

$$\Rightarrow \ln \gamma_2 = -A \left(\frac{(n_1+n_2)^2 - n_1^2}{(n_1+n_2)^2} \right) = -A(1-x_1^2) = A(x_w^2 - 1)$$

می‌توان این مساله را از روشی دیگر نیز حل کرد. می‌دانیم:

$$\sum x_i \ln \gamma_i = 0$$

$$\Rightarrow x_1 d \ln \gamma_1 + x_2 d \ln \gamma_2 = 0 \Rightarrow x_w d \ln \gamma_w + x_s d \ln \gamma_s = 0$$

$$\Rightarrow x_w \frac{d \ln \gamma_w}{dx_w} + x_s \frac{d \ln \gamma_s}{dx_w} = 0 \Rightarrow x_w(-2Ax_s) + x_s \frac{d \ln \gamma_s}{dx_w} = 0$$

$$\Rightarrow d \ln \gamma_s = 2Ax_w dx_w \Rightarrow \ln \gamma_s = Ax_w^2 + C$$

$$I) \gamma_s \rightarrow 1 \quad \text{when} \quad x_s \rightarrow 1 \Rightarrow 0 = 0 + C \Rightarrow \ln \gamma_s = A(1-x_s)^2$$

$$II) \gamma_s \rightarrow 1 \quad \text{when} \quad x_w \rightarrow 1 \Rightarrow 0 = A + C \Rightarrow C = -A \Rightarrow \ln \gamma_s = A(x_w^2 - 1)$$

۱۱- محلول مایع را در نظر بگیرید که از دو جزء ۱ و ۲ تشکیل شده است. در دمای ثابت (و فشار کم)

جزء ۱ در محدوده کسر مولی $0 \leq x_1 \leq a$ از قانون هنری تبعیت می‌کند. نشان دهید که جزء ۲ در

محدوده کسر مولی $1-a \leq x_2 \leq 1$ از قانون راولت پیروی می‌کند.

(حل)

$$\text{If } \mu_2 = \mu_2^\circ + RT \ln a_2 \quad (a \text{ is activity} = \frac{px_2}{p_2^\circ} \Leftrightarrow a_i = \frac{p_i}{p_i^\circ})$$

$$\Rightarrow \mu_2 = \mu_2^\circ + RT \ln \frac{px_2}{p_2^\circ} \Rightarrow d\mu_2 = \frac{RT}{x_2} dx_2$$

$$\sum x_i d\mu_i = 0 \Rightarrow d\mu_1 = \frac{x_2}{x_1} d\mu_2 = -\frac{RT}{x_1} dx_2, \quad dx_2 = -dx_1$$

$$\Rightarrow d\mu_1 = \frac{RT}{x_1} dx_1 = RT d \ln x_1 \Rightarrow \mu_1 = RT \ln x_1 + \text{const.}$$

$$\text{If } x_1 = 1 \Rightarrow \mu_1 = \mu_1^\circ + RT \ln x_1$$

می‌توان از روش بالا قانون راولت را بدست آورد. بنابراین در محدوده‌ای که قانون هنری برای جزء

حل شونده صادق است، قانون راولت نیز برای حلال صدق می‌کند.

۱۲- با استفاده از داده‌های جدول بخار، فوگاسیته بخار آب را در دمای $320^\circ C$ و 70 bar محاسبه کنید.

(حل)

$$dG = RT \ln f \Rightarrow G - G^* = RT \ln \frac{f}{f^*}$$

* (reference state): $p^* = 1 \text{ kPa}$ & $T^* = 320^\circ \text{C}$

$$\Rightarrow \begin{cases} H^* = 3117.08 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \\ S^* = 10.41232 \text{ kJ/kg K} \Rightarrow G^* = H^* - T^* S^* = -3058.987608 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \end{cases}$$

از جدول بخار می توان بدست آورد که:

$$\begin{aligned} \text{at } P = 7000 \text{ kPa} \text{ \& } T = 320^\circ \text{C} &\Rightarrow \begin{cases} H = 2916.92 \text{ kJ/kg} \\ S = 6.0651 \text{ kJ/kgK} \end{cases} \\ G = H - TS = -680.5941 &\Rightarrow \ln \frac{f}{f^*} = \frac{(-680.5941 + 3058.987602) \times 18}{8.3144 \times (320 + 273.15)} \Rightarrow \ln \frac{f}{p^*} = 8.681 \\ &\Rightarrow f \Rightarrow 5888.8761 \text{ kPa} \Rightarrow f = 58.89 \text{ bar} \end{aligned}$$

۱۳- دمای وارونگی دمایی است که ضریب ژول- تامسون تغییر علامت می دهد و دمای بویل دمایی است که ضریب دوم ویریال تغییر علامت می دهد. برای گازی که از معادله واندروالس تبعیت می کند، نشان دهید که دمای وارونگی دو برابر دمای بویل می باشد.

$$\begin{aligned} P &= \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \Rightarrow P_v / RT = z = \frac{v}{v-b} - \frac{a}{vRT} \\ \Rightarrow z &= \frac{1}{1-b/v} - \frac{a}{vRT} \Rightarrow z = \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{b}{v}\right)^n - \frac{a}{vRT} = 1 + \frac{b}{v} + \frac{b^2}{v^2} + \dots - \frac{a}{vRT} \\ \Rightarrow z &= 1 + \left(b - \frac{a}{RT}\right) \frac{1}{v} + \frac{b^2}{v^2} + \dots \Rightarrow T_B = \frac{a}{bR} \\ \mu_j &= \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_n = \frac{T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v}{c_p} \end{aligned}$$

در دمای وارونگی μ تغییر علامت می دهد:

$$\begin{aligned} \Rightarrow \mu_j &= 0 \\ \Rightarrow T &= \frac{v}{\left(\partial v / \partial T\right)_p} \because \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{Rv^3(v-b)}{RTv^3 - 2a(v-b)^2} \Rightarrow T = \frac{1}{\frac{Rv^2(v-b)}{RTv^3 - 2(v-b)^2}} \\ \Rightarrow RTv^2(v-b) &= RTv^3 - 2av^2(1-b/v)^2 \Rightarrow RTv^2b = 2av^2 \Rightarrow T = \frac{2a}{bR} = 2T_B \end{aligned}$$

Chapter 2

Thermodynamic Properties from Volumetric Data

۱- مخلوطی از m گاز را در نظر بگیرید که برای آن قانون فوگاسیته لوئیس صادق است. برای این مورد نشان دهید که فوگاسیته مخلوط (f_{mixt}) از رابطه

$$f_{mixt} = \prod_{i=1}^m f_{pure,i}^{y_i}$$

محاسبه می‌شود که در آن y_i کسر مولی جزء i و $f_{pure,i}$ فوگاسیته جزء خالص i در دما و فشار کل مخلوط می‌باشد.

(حل) قانون فوگاسیته لوئیس بیان می‌کند:

$$\hat{f}_i = y_i f_{pure,i}$$

از طرفی بر اساس تعریف کمیت‌های جزئی می‌دانیم:

$$\frac{G_i^R}{RT} = \ln \phi \Rightarrow \frac{\bar{G}_i^R}{RT} = \ln \hat{\phi}_i \Rightarrow \ln \hat{\phi}_i = \left[\frac{\partial (n \ln \phi)}{\partial n_i} \right]_{p,T,n_j, j \neq i}$$

در حقیقت می‌توانیم $\ln \hat{\phi}_i$ را کمیت جزئی (*partial*) برای پارامتر $\ln \phi$ در نظر بگیریم.

$$m = \sum x_i \bar{M}_i \Rightarrow \ln \phi = \sum y_i \ln \hat{\phi}_i$$

$$\Rightarrow \ln\left(\frac{f_m}{P}\right) = y_1 \ln\left(\frac{\hat{f}_1}{y_1 P}\right) + y_2 \ln\left(\frac{\hat{f}_2}{y_2 P}\right) + \dots$$

$$\frac{\hat{f}_i}{y_i} = f_{pure,i} \Rightarrow \ln\left(\frac{f_m}{P}\right) = y_1 \ln\left(\frac{f_{pure,1}}{P}\right) + y_2 \ln\left(\frac{f_{pure,2}}{P}\right) + \dots$$

$$\Rightarrow f_m = \prod_{i=1}^N (f_{pure,i})^{y_i}$$

۲- مخلوطی گازی شامل 25% مولی جزء A و 75% مولی جزء B می‌باشد. در فشار کل 50 bar در دمای $100^\circ C$ ضرایب فوگاسیته جزء A و B در این مخلوط به ترتیب برابرند با 0.65 و 0.90. فوگاسیته مخلوط گازی را محاسبه کنید.

(حل)

$$2.25\% A, 75\% B, \hat{\phi}_A = 0.65, \hat{\phi}_B = 0.9$$

$$\text{we know: } \ln \phi = \sum y_i \ln \hat{\phi}_i \Rightarrow \ln \phi = 0.25 \ln 0.65 + 0.75 \ln 0.9 =$$

$$\Rightarrow \ln \phi = \ln\left(\frac{f_m}{P}\right) = -0.18672 \Rightarrow f_m = 41.484 \text{ bar}$$

۳- در دمای 25°C و فشار جزئی 1 bar ، حلالیت اتان در آب بسیار کم است، کسر مولی تعادلی اتان برابر است با: $x_{C_2H_6} = 0.33 \times 10^{-4}$. حلالیت اتان در 25°C و فشار جزئی 35 bar چقدر است؟ در دمای 25°C ضریب تراکم پذیری اتان از رابطه تجربی $z = 1 - 7.63 \times 10^{-3}P - 7.22 \times 10^{-5}P^2$ بدست می آید که در آن P برحسب bar است. در دمای 25°C فشار اشباع اتان 42.07 و برای آب 0.0316 bar می باشند.
(حل)

$$\ln \phi = \int_0^p \frac{z-1}{p} dp \Rightarrow \ln \phi = \int_0^p (-7.63 \times 10^{-3} - 7.22 \times 10^{-5} p) dp$$

$$\Rightarrow \ln \frac{f}{p} = -7.63 \times 10^{-3} p - \frac{7.22 \times 10^{-5}}{2} p^2 \Rightarrow @ p_i \approx 1\text{ bar} \Rightarrow f = 0.99236\text{ bar}$$

$$f_i = k_i x_i \Rightarrow k_i = 30071.61241\text{ bar}$$

$$\Rightarrow \text{If } p_i \approx 35\text{ bar} \Rightarrow f_i = 25.638\text{ bar} \Rightarrow x_i = 8.53 \times 10^{-4}$$

۴- مخلوط دو تایی شامل اجزاء 1 و 2 را در نظر بگیرید. تغییرات انرژی هلمولتز مولی Δa از رابطه زیر حساب می شود که در آن v حجم مولی مخلوط، b ثابتی برای مخلوط و وابسته به ترکیب درصد و Δa تغییر انرژی هلمولتز مولی برای فرایند همدمایی است که از حالت استاندارد (گاز خالص و مخلوط شده در فشار 1 bar) به حجم مولی v می رسد.

$$\frac{\Delta a}{RT} = \ln \frac{v}{v-b} - y_1 \ln \frac{v}{y_1 RT} - y_2 \ln \frac{v}{y_2 RT}$$

وابستگی b به ترکیب درصد بصورت $b = y_1 b_1 + y_2 b_2$ تعریف می شود. رابطه ای برای محاسبه فوگاسیته جزء 1 در این مخلوط پیدا کنید.
(حل)

اگر حجم مولی از حالت استاندارد تا در فرایند دما ثابت تغییر کند. تغییرات انرژی هلمولتز مولی Δa می باشد. به عبارت دیگر $\bar{A}^R = \Delta a$

$$\bar{A}_i = \int_v^\infty \left[\left(\frac{\partial p}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j} - \frac{RT}{v} \right] dv - RT \ln \frac{V}{n_i RT} + RT + u_i^\circ - Ts_i^\circ$$

$$\Rightarrow \bar{A}_i - \bar{A}_i^{ig} = RT \ln \hat{\phi}_i \Rightarrow \ln \hat{\phi}_i = \left[\frac{\partial (n \bar{A}^R / RT)}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_j, j \neq i}$$

$$\frac{\bar{A}^R}{RT} = N_T \ln \frac{V}{V - Nb} - n_1 \ln \frac{V}{n_1 RT} - n_2 \ln \frac{V}{n_2 RT}$$

$$b = y_1 b_1 + y_2 b_2 \Rightarrow Nb = n_1 b_1 + n_2 b_2$$

$$\begin{aligned}
\left[\frac{\partial(A^R/RT)}{\partial n_1} \right]_{T,P,n_2} &= \ln \frac{V}{V - n_1 b_1 - n_2 b_2} + N \times \frac{V b_1}{(V - n_1 b_1 - n_1 b_2)^2} \times \frac{V - n_1 b_1 - n_2 b_2}{V} \dots \\
&\dots - \ln \frac{V}{n_1 RT} - n_1 \times \left(\frac{-V}{RT} \right) \left(\frac{1}{n_1^2} \right) \times \frac{n_1 RT}{V} + 0 \\
\Rightarrow \ln \hat{\phi}_1 &= \ln \frac{V}{V - n_1 b_1 - n_2 b_2} + \frac{V b_1}{V - n_1 b_1 - n_2 b_2} - \ln \frac{V}{n_1 RT} + 1
\end{aligned}$$

۵- معادله 3-54 را بدست آورید (راهنمایی: از معادله 3-51 یا 3-53 شروع کنید).

(حل)

می دانیم:

$$G^R = RT \ln \phi$$

$$G^R = G - G^{ig} \text{ and from 3.4.12: } G = \int_v^\infty \left(p - \frac{nRT}{v} \right) dv + \dots$$

$$\Rightarrow G^{ig} = -nRT \ln \frac{1}{p} + (pv)^{ig} \Rightarrow G^{ig} = nRT \ln p + nRT$$

$$\Rightarrow G^R = \int_v^\infty \left(p - \frac{nRT}{V} \right) dV - RT \left(n \ln \frac{V}{nRT} \right) - nRT \ln p - nRT + pV$$

$$\Rightarrow \frac{G^R}{n} = \int_v^\infty \left(\frac{p}{n} - \frac{RT}{V} \right) dV - RT \ln z + RT(z-1)$$

$$\text{Since we know } G^R = RT \ln \phi = RT \ln \left(\frac{f}{p} \right)_{pure}$$

۶- مخازن نفتی در زیر زمین غالباً با آب‌های زیر زمینی در تماس هستند. در ارتباط با عملیات حفاری از شما خواسته شده که حلالیت آب را در نفت سنگین در شرایط مخازن زیر زمینی پیدا کنید. این شرایط $140^\circ C$ و 410 bar تخمین زده می‌شوند. آزمایشات در $140^\circ C$ و 1 bar نشان می‌دهد که حلالیت بخار آب در نفت برابر است با $x_1 = 35 \times 10^{-4}$ (x_1 کسر مولی است). قانون هنری را بصورت $f_1 = H(T)x_1$ در نظر بگیرید که در آن $H(T)$ ثابتی وابسته به دما و f_1 فوگاسیته H_2O می‌باشند. فشار بخار نفت در دمای $140^\circ C$ قابل صرفنظر کردن است. برای آب نیز از داده‌های جدول بخار استفاده کنید.

(حل)

$$\text{We know: } \ln \frac{f_i}{p^*} = \frac{1}{R} \left[\frac{H_i - H_i^*}{T} - (S_i - S_i^*) \right] \rightarrow \text{page 329 van-Ness}$$

indicate reference state and we assume: $p^=1\text{kPa}, T^*=140^\circ\text{C}$

$$\Rightarrow H_i^* = 2764.62 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}, \quad S_i^* = 9.70622 \frac{\text{kJ}}{\text{kg K}}$$

And at $P=1\text{bar}=100\text{ kPa}, T=140^\circ\text{C}: H=2756.38\text{ kJ/kg}, S=7.5614\text{ kJ/kg K}$

$$\ln \frac{f_i}{1} = \frac{1}{R} \left[\frac{2756.38 - 2764.62}{140 + 273.15} - 7.5614 + 9.6365 \right]$$

$$\Rightarrow f_i = 85.20804234\text{ kPa} \Rightarrow H(T) = 24.345155\text{E3 kPa}$$

$$\text{At } T=140^\circ\text{C}: p^{sat} = 361.38\text{ kPa} \Rightarrow S = 6.9284 \frac{\text{kJ}}{\text{kgK}}, H = 2733.1 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

$$\Rightarrow \ln \frac{f_i^{sat}}{p^*} = \frac{1}{R} \left[\frac{H_i - H_i^*}{R} - (S_i - S_i^*) \right]$$

$$\Rightarrow \ln \frac{f_i^{sat}}{1} = \frac{1}{R} \left[\frac{2733.1 - 2764.62}{140 + 273.15} - 6.9284 + 9.6365 \right]$$

$$f_i^{sat} = 299.6799665\text{ kPa} \quad \& \quad f_i^l = f_i^v = f_i^{sat}$$

$$f_i = f_i^{sat} \exp \left[\frac{v_i^l (p - p_i^{sat})}{RT} \right] \Rightarrow f_i = 377.2480712\text{ kPa}$$

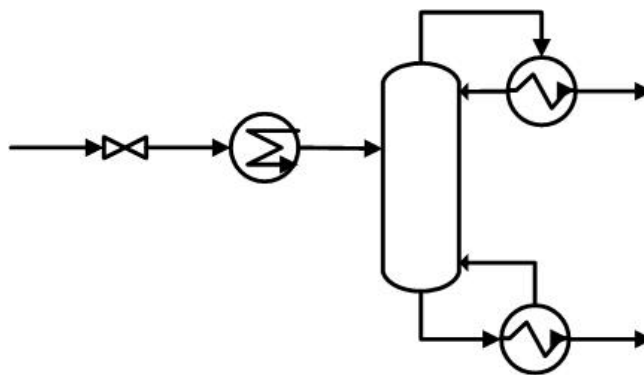
$$f_i = H(T).x_i \Rightarrow x_i = \frac{377.2480712}{24.345155\text{E3}} \Rightarrow x_i = 0.0155$$

۷- مخلوطی گازی شامل 50% مولی A و 50% مولی B داریم. برای جداسازی این مخلوط پیشنهاد شده که آنرا به اندازه کافی خنک کنیم تا مخلوط کندانس شود. مایع کندانس سپس به برج تقطیر فرستاده می شود که در فشار 1 bar کار می کند. عملیات اولیه خنک کردن (بدون کندانس شدن) از طریق فرایند اختناق صورت می گیرد. اگر دمای بالادستی شیر فشار شکن 300 K باشد فشار مورد نیاز در بالا دست چقدر باید باشد؟ رفتار حجمی مخلوط گازی در معادله زیر مشخص می شود که در آن v حجم مولی مخلوط و برحسب $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$ می باشد.

$$v = \frac{RT}{p} + 50 - \frac{10^5}{T}$$

ظرفیت حرارتی ویژه گاز ایده آل برای این دو جزء عبارتند از:

	$C_p^\circ (\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1})$
A	29.3
B	33.7



(حل)

$$H = \int_0^p \left[V - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] dp + \sum n_i h_i^\circ \Rightarrow h = \int_0^p \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] dp + \sum x_i h_i^\circ$$

$$v = \frac{RT}{p} + 50 - \frac{10^5}{p} \Rightarrow \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{p} + \frac{10^5}{T^2}$$

$$\Rightarrow v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \frac{RT}{p} + 50 - \frac{10^5}{p} - \frac{RT}{p} - \frac{10^5}{T} = 50 - \frac{2 \times 10^5}{T}$$

$$\Rightarrow h = \left(50 - \frac{2 \times 10^5}{T} \right) p + x_A C_{p,A} T + x_B C_{p,B} T$$

Around throttling valves $h_1 = h_2$

$$\Rightarrow \left(50 - \frac{2 \times 10^5}{T_1} \right) p_1 + 0.5 \times T_1 \times 10 (C_{p,A} + C_{p,B}) = \left(50 - \frac{2 \times 10^5}{T_2} \right) p_2 + 0.5 \times T_2 \times 10 (C_{p,A} + C_{p,B})$$

$$\Rightarrow \left(50 - \frac{2 \times 10^5}{300} \right) p_1 + 0.5 \times 300 \times 10 \times 67 = \left(50 - \frac{2 \times 10^5}{200} \right) \times 1 + 0.5 \times 10 \times 200 \times 67$$

$$\Rightarrow p_1 = 55.85 \text{ bar}$$

۸- داده‌های تجربی نشان می‌دهند که فوگاسیته گاز خالص در محدوده 0-50 bar از رابطه

$$\ln \left(\frac{f}{P} \right) = -cP - dP^2$$

بدست می‌آید که در آن P برحسب bar بوده و c و d ثوابتی فقط وابسته به دما هستند. برای محدوده

$60-100^\circ\text{C}$ آزمایشات نشان می‌دهد که

$$C = -0.067 + \frac{30.7}{T}$$

$$d = 0.0012 + \frac{0.416}{T}$$

و در آن T برحسب K می باشد. در دمای $80^\circ C$ و فشار 30 bar آنتالپی مولی گاز نسبت به آنتالپی مولی گاز ایده آل در همان دما چقدر است؟
(حل)

$$\frac{-H^R}{RT^2} = \left[\frac{\partial(G^R/RT)}{\partial T} \right]_p = -T \left[\frac{\partial \ln \phi}{\partial T} \right]_{p,X}$$

$$\ln \phi = 0.067p - \frac{30.7p}{T} - 0.0012p^2 + \frac{0.416p^2}{T}$$

$$\left[\frac{\partial \ln \phi}{\partial T} \right]_{p,X} = \frac{30.7p}{T^2} - \frac{0.416p^2}{T^2}$$

$$\Rightarrow -H^R = RT^3 \left(\frac{30.7p}{T^2} - \frac{0.416p^2}{T^2} \right)$$

چون واحد عدد 30.7 برابر با $\frac{K}{\text{bar}}$ می باشد پس واحد فشار در مورد R بی تاثیر است.

$$\Rightarrow -H^R = 8.31439 \times (80 + 273.15) \times (30.7 \times 30 - 0.416 \times 30^2)$$

$$\Rightarrow H^R = -1.60504 \times 10^6 \text{ J/mol}$$

۹- مخلوطی از آرگون (I) و اتان (2) با مولهای برابر از هر کدام 110 K در فرایند تبرید حضور دارند. به منظور طراحی فرایند جداسازی، تخمینی از آنتالپی اختلاط این مخلوط مایع مورد نیاز است. برای این تخمین از معادله حالت واندروالس استفاده کنید و قوانین اختلاط را بصورت $b_{mixt} = \sum_i x_i b_i$ و $a_{mixt} = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij}$ در نظر بگیرید که در آن داریم: $a_{ij} = (a_i a_j)^{1/2} (1 - k_{ij})$. فرض کنید $v_{mixt} = \sum_i x_i v_i$ و چون فشار پائین است: $\Delta_{mix} U = \Delta_{mix} H$ ، داده های مورد نیاز عبارتند:

	$V @ 110 \text{ K}$	a	b
	$(\text{cm}^3 \text{mol}^{-1})$	$(\text{barcm}^6 \text{mol}^{-2})$	$(\text{cm}^3 \text{mol}^{-1})$
Argon	32.2	1.04×10^6	23.0
Ethan	48.5	4.12×10^6	49.3*

داده های ضریب دوم ویریال برای این مخلوط نشان می دهند که $K_{ij}(i \neq j) = 0.1$.

* این b از داده های بحرانی بدست آمده است و چون در این دما داریم $b > v$ معادله واندروالس انتخاب مناسبی نیست. هرچند خوشبختانه این نتیجه غیر واقعی حل این مساله را تحت تاثیر قرار نمی دهد.

حل) در این مساله منظور از ΔH_{mixing} محاسبه H^E می باشد.

$$H^E = H - \sum_i H^{pure}$$

رابطه زیر مفروض است:

$$\Rightarrow U = \int_V \left[p - T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{v, n_T} \right] dV + \sum n_i u_i^\circ$$

در این رابطه اگر $\sum n_i u_i^0$ را به طرف چپ تساوی ببریم u^R را محاسبه کرده ایم زیرا $\sum n_i u_i^0$ مربوط به حالت گاز است در حالیکه برای محاسبه u^E باید u را از حالت مایع کم کنیم.

$$\Rightarrow u^E = \int_{V_m}^\infty \left[p - T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{v, n_T} \right] dV + \sum n_i u_i^\circ - n_1 \int_{V_1}^\infty \left[P - T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right) \right] dV \dots$$

$$\dots - n_1 u_1^\circ - n_2 \int_{V_2}^\infty \left[p - T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right) \right] dv - n_2 u_2^\circ$$

$$\Rightarrow u^E = \Delta u_{mixing} = \int_{V_m}^\infty \left[p - T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right) \right] dv - x_1 \int_{V_1}^\infty \left[p - T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right) \right] dv \dots$$

$$\dots - x_2 \int_{V_2}^\infty \left[p - T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right) \right] dv$$

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \Rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \frac{R}{v-b} \Rightarrow p - T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \frac{-a}{v^2}$$

$$a_m = x_1^2 a_1 + 2a_{12} x_1 x_2 + x_2^2 a_2 = x_1^2 a_{11} + 2x_1 x_2 \sqrt{a_{11} a_{22}} (1 - k_{ij}) + x_2^2 a_{22}$$

$$= 0.5^2 \times 10^6 (1.04 + 2 \times \sqrt{1.04 \times 4.17} \times (1 - 0.1) + 4.17) = 2.239624325 \times 10^6 \frac{\text{bar.cm}^6}{\text{mol}^2}$$

$$v_m = \sum x_i v_i = 0.5(32.2 + 48.5) = 40.35 \text{ cm}^3 / \text{mol}$$

$$\Rightarrow u^E = \int_{40.35}^\infty \frac{-a_m}{v^2} dv - 0.5 \int_{48.5}^\infty \frac{-a_{et}}{v^2} dv - 0.5 \int_{32.2}^\infty \frac{-a_{ar}}{v^2} dv$$

$$\Rightarrow u^E = \frac{+ 2.239624325 \times 10^6}{v} \Big|_{40.35}^\infty - 0.5 \frac{4.17 \times 10^6}{v} \Big|_{48.5}^\infty - 0.5 \times \frac{1.04 \times 10^6}{v} \Big|_{32.2}^\infty$$

$$\Rightarrow u^E = \frac{- 2.239624325 \times 10^6}{40.35} + 0.5 \times 10^6 \left(\frac{4.17}{48.5} + \frac{1.04}{32.2} \right)$$

$$\Rightarrow u^E = 3633.819151 \frac{\text{bar cm}^3}{\text{mol}} = 3633.819151 \times \frac{10^5 \text{ pa} \times 10^{-6} \text{ m}^3}{\text{mol}}$$

$$= 363.4 \frac{\text{Pa.m}^3}{\text{mol}} = 363.4 \text{ J / mol}$$

Chapter 3

Fugacities in Gas Mixtures

۱- آزمایش ساده زیر را در نظر بگیرید: ظرفی با حجم ثابت V داریم. این ظرف که در دمای ثابت T نگه داشته می‌شود، حاوی n_1 مول از گاز I است. حال در شرایط هم دما n_2 مول گاز 2 به این ظرف اضافه و مشاهده می‌کنیم که فشار به اندازه Δp افزایش می‌یابد. فرض کنید که خواص حجمی گازها و مخلوط آنها توسط معادله ویریال (با حذف ضرایب سوم و بالاتر) بخوبی توصیف می‌شود. ضرایب دوم ویریال گازهای خالص معلوم هستند. رابطه ای برای محاسبه B_{12} پیدا کنید.

(حل)

$$\begin{aligned} z_{mix} - 1 + \frac{B_{mix}}{v_2} &\Rightarrow \frac{p_2 v_2}{RT} = 1 + \frac{B}{v_2} \Rightarrow \frac{V(\Delta p + p_1)}{nRT} = 1 + \frac{nB}{v} \\ &\Rightarrow \frac{(\Delta p + p_1)V^2}{nRT} - V = nB \Rightarrow \frac{(\Delta p + p_1)V^2}{nRT} - V = n(y_1^2 B_{11} + 2y_1 y_2 B_{12} + y_2^2 B_{22}) \\ &\Rightarrow \frac{(\Delta p + p_1)V^2}{nRT} - V - \frac{n_1^2}{n} B_{11} - \frac{n_2^2}{n} B_{22} = \frac{2n_1 n_2}{n} B_{12} \\ &\Rightarrow B_{12} = \frac{(\Delta p + p_1)V^2}{2n_1 n_2 RT} - \frac{nV}{2n_1 n_2} - \frac{n_1}{2n_2} B_{11} - \frac{n_2}{2n_1} B_{22} \end{aligned}$$

۲- در دمای $100^\circ C$ یک مول مخلوطی گازی داریم شامل 1% مولی CO_2 و 99% مولی H_2 و فشار مخلوط بصورت دما ثابت تا 60 bar افزایش می‌یابد. آیا CO_2 رسوب می‌کند؟ اگر رسوب می‌کند حدوداً چقدر؟ (در این دما فشار اشباع (بخار) CO_2 جامد و خالص 0.1392 و حجم مولی CO_2 جامد $27 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ می‌باشد).

(حل) ابتدا فرض می‌کنیم CO_2 رسوب کند و y_1 در تعادل با این فاز جامد را محاسبه می‌کنیم. اگر $y_1 > 0$ باشد، فرض در نظر گرفته شده صحیح است.

$$\begin{aligned} f_{co_2}^s &= f_{co_2}^v \Rightarrow P_{co_2}^s \phi_{co_2}^s \exp \int_{p^s}^p \frac{v_{co_2}^s}{RT} dp = \phi_{co_2} y_{co_2} P \\ \ln \phi &= \int_0^p \frac{z-1}{p} dp \Rightarrow \ln \phi_{co_2}^s = \int_0^{p^s} \frac{B_{11}}{RT} dp \Rightarrow \phi_{co_2}^s = \exp\left(\frac{B_{11} p_1^s}{RT}\right) \end{aligned}$$

اکنون ضرایب دوم ویریال را تعیین می‌کنیم:

نام ماده	$P_c \text{ (bar)}$	$T_c \text{ (K)}$	$v_c \text{ (cm}^3/\text{mol)}$	ω	$z_c = P_c v_c / RT_c$
CO_2	73.8	304.2	94	0.225	0.2742802987
H_2	13	33.2	65	-0.22	0.3061175532

$$T_{C,12} = (T_{C1} T_{C2})^{1/2} = (304.2 \times 33.2)^{1/2} = 100.4959701 \text{ K}$$

$$\omega_{12} = \frac{1}{2}(\omega_1 + \omega_2) = \frac{1}{2}(0.225 - 0.22) = 0.0025$$

$$v_{C,12} = \frac{1}{8}(v_{c_1}^{1/3} + v_{c_2}^{1/3})^3 = \frac{1}{8}(94^{1/3} + 65^{1/3})^3 = 78.610171303 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$z_{C,12} = \frac{1}{2}(z_{c_1} + z_{c_2}) = \frac{1}{2}(0.2742802987 + 0.3061175532) = 0.2901988926$$

$$P_{C,12} = \frac{z_{C,12}RT_{C,12}}{v_{C,12}} = 30.84559159 \text{ bar}$$

$$F^{(\circ)} = 0.1445 - \frac{0.33}{T_R} - \frac{0.1385}{T_R^2} - \frac{0.0121}{T_R^3} - \frac{0.000607}{T_R^8} \Rightarrow \begin{cases} F_{11}^{(\circ)} = 0.9834555654 \\ F_{22}^{(\circ)} = 7.604817213 \times 10^{-2} \\ F_{12}^{(\circ)} = 9.606040335 \times 10^{-2} \end{cases}$$

$$F^{(1)} = 0.0637 + \frac{0.331}{T_R^2} - \frac{0.423}{T_R^3} - \frac{0.008}{T_R^8} \Rightarrow \begin{cases} F_{11}^{(1)} = -1.934503774 \\ F_{22}^{(1)} = 7.288724608 \times 10^{-2} \\ F_{12}^{(1)} = -9.239584425 \times 10^{-2} \end{cases}$$

$$\frac{BP_C}{RT_C} = F^{(\circ)}\left(\frac{T}{T_C}\right) + \omega f^{(1)}\left(\frac{T}{T_C}\right) \Rightarrow \begin{cases} B_{11} = -486.21 \text{ cm}^3/\text{mol} \\ B_{12} = -25.95880918 \text{ cm}^3/\text{mol} \\ B_{22} = 2.244694755 \text{ cm}^3/\text{mol} \end{cases}$$

از آنجائیکه جزء دوم گاز کوانتوم است، باید برای محاسبه ضریب دوم ویریال از رابطه $C-19$ استفاده کنیم و بکارگیری B_{22} محاسبه شده دز بالا صحیح نیست.

$$B = \sum_{i=1}^4 b_i x^{(2i-1)/4} \& x = \frac{109.83}{T} \Rightarrow B_{22} = 8.839421418 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$\ln \phi_i = \left[2 \sum_{j=1}^m y_j B_{ij} - B_{mix} \right] \frac{P}{RT}$$

$$\ln \phi_1 = \left[2(y_1 B_{11} + y_2 B_{12}) - (y_1^2 B_{11} + 2y_1 y_2 B_{12} + y_2^2 B_{22}) \right] \frac{P}{RT}$$

$$(y_2 = 1 - y_1) \Rightarrow \ln \phi_1 = \left[y_1(2B_{11} - 4B_{12} + 2B_{22}) + y_1^2(2B_{12} - B_{22} - B_{11}) + 2B_{12} - B_{22} \right] \frac{P}{RT}$$

حال مقادیر B_{11} ، B_{12} و B_{22} را در معادله بالا جایگزین می کنیم:

$$\ln \phi_1 = \left[-850.9059204y_1 + 425.4529602y_1^2 - 60.75703978 \right] \times \frac{60}{83.1439 \times 173.15}$$

$$\Rightarrow 0.1392 \times \exp\left(\frac{-486.21 \times 0.1392}{83.1439 \times 173.15}\right) \times \exp\left[\frac{27.6(60 - 0.1392)}{83.1439 \times 173.15}\right] =$$

$$\exp\left[(425.4529602y_1^2 - 850.9059204y_1 - 60.75703978)\frac{60}{83.1439 \times 173.15}\right] \times y_1 \times 60$$

\Rightarrow by trial & error : $y_1 \cong 0.00377199047$

$$y_1 = \frac{n_1^g}{0.99 + n_1^g} \Rightarrow n_1^g = \frac{0.99y_1}{1 - y_1} = 3.354756738 \times 10^{-3}$$

$$n_1^g + n_1^{solid} = 0.01 \Rightarrow n_1^{solid} = 0.01 - n_1^g \Rightarrow n_1^{solid} = 0.006645243262$$

روش دوم: دراین روش با استفاده از تابع انرژی پتانسیل $L-J$ ، ضرائب ویریال را محاسبه می‌نمائیم:

	$\sigma (\text{\AA})$	$\varepsilon/k (K)$	$b_0 (cm^3 / mol)$	kT/ε	$B(cm^3/mol)$
Table(5-1): CO_2	4.416	192.25	108.5781153	0.9	-325.89
Appendix C: H_2	2.928	37	31.67	4.679729	9.04
CO_2-H_2	3.357	84.34	47.72	2.05	-28.63

$$\sigma_{12} = \frac{1}{2}(\sigma_1 + \sigma_2) \text{ \& } \varepsilon_{12}(\varepsilon_1 \varepsilon_2)^{1/2} \text{ \& } b_0 \frac{2}{3} \pi N_A \sigma^3 \Rightarrow \sigma = \sqrt[3]{\frac{3b_0}{2\pi N_A}}$$

حال با استفاده از این مقادیر، ضریب فوگاسیته را بصورت تابعی از y_1 بدست می‌آوریم و به همان ترتیب قبلی مقدار y_1 را محاسبه می‌نمائیم.

۳- مخلوطی گازی شامل 30% مولی CO_2 و 70% CH_4 از شیر فشار شکن عبور می‌کند. مخلوط گاز ورودی به ولو دارای فشار 70 bar و دمای $40^\circ C$ است و خروجی آن دارای فشار 1 bar است. آیا CO_2 کندانس می‌شود؟ ظرفیت حرارتی را مستقل از دما فرض کنید. داده‌های مورد نیاز به شرح زیر می‌باشند $2 = CO_2$; $1 = CH_4$

$$B_{11} = 42.5 - 16.75 \times 10^3 T^{-1} - 24.05 \times 10^5 T^{-2}$$

$$B_{22} = 40.4 - 25.39 \times 10^3 T^{-1} - 68.7 \times 10^5 T^{-2}$$

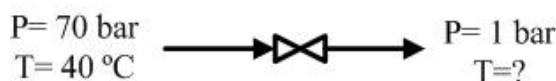
$$B_{12} = 41.4 - 19.5 \times 10^3 T^{-1} - 37.3 \times 10^5 T^{-2}$$

که در آن B برحسب $cm^3 mol^{-1}$ و T برحسب K می‌باشد. c_p° های گاز ایده‌آل عبارتند از:
 $c_p^\circ = 37.2 \text{ Jmol}^{-1}K^{-1}$ و $c_p^\circ = 35.8 \text{ Jmol}^{-1}K^{-1}$.

معادله فشار بخار دی اکسید کربن خالص عبارتست از:

$$\ln p^s(\text{bar}) = 10.807 - \frac{1980.24}{T} \quad (243K < T < 303K)$$

(حل)



$$H = \int_0^p \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p, n_T} \right] dp + \sum n_i h_i^\circ$$

$$h = \int_0^p \left[v - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p, x} \right] dp$$

$$\frac{Pv}{RT} = 1 + \frac{BP}{RT} \Rightarrow Pv = RT + BP \Rightarrow v = \frac{RT}{P} + B \Rightarrow \frac{\partial v}{\partial T} = \frac{R}{P} + \frac{dB}{dT}$$

$$B = \sum_{i=1}^{NC} \sum_{j=1}^{NC} y_i y_j B_{ij} \Rightarrow \frac{dB}{dT} = \sum_{i=1}^{NC} \sum_{j=1}^{NC} y_i y_j \left(\frac{dB_{ij}}{dT} \right)$$

$$B = y_1^2 B_{11} + 2y_1 y_2 B_{12} + y_2^2 B_{22} \Rightarrow \frac{dB}{dT} = y_1^2 \left(\frac{dB_{11}}{dT} \right) + 2y_1 y_2 \left(\frac{dB_{12}}{dT} \right) + y_2^2 \left(\frac{dB_{22}}{dT} \right)$$

$$\Rightarrow \frac{dB}{dT} = 0.7^2 (16.75 \times 10^3 T^{-2} + 25.05 \times 10^5 T^{-3}) + \dots$$

$$\dots 2 \times 0.3 \times 0.7 (19.5 \times 10^3 T^{-2} + 37.3 \times 2 \times 10^5 T^{-3}) + 0.3^2 (25.39 \times 10^3 T^{-2} + 25.05 \times 2 \times 10^5 T^{-3})$$

$$\Rightarrow \frac{dB}{dT} = 18.6826E3T^{-2} + 6.8247E6T^{-3}$$

$$v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right) = \frac{RT}{P} + B - \frac{RT}{p} - T \frac{dB}{dT} \Rightarrow v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right) = B - T \frac{dB}{dT}$$

$$B = 0.7^2 (42.5 - 16.75 \times 10^3 T^{-1} - 25.05 \times 10^5 T^{-2}) + 0.3^2 (40.4 - 25.39 \times 10^3 T^{-1} - 68.7 \times 10^5 T^{-2})$$

$$+ 2 \times 0.3 \times 0.7 (41.4 - 19.5 \times 10^3 T^{-1} - 37.3 \times 10^5 T^{-2})$$

$$\Rightarrow B = 41.849 - 18.6826E3T^{-1} - 34.123E6T^{-2}$$

$$\Rightarrow B - T \left(\frac{dB}{dT} \right) = 41.829 - 37.3652E3T^{-1} - 10.23705E6T^{-2}$$

$$\Rightarrow h_1 = \int_0^{p_1} (41.849 - 37.3652E3T^{-1} - 10.23705E6T^{-2}) dp + \sum x_i c_{p,i} T_i$$

$$\Rightarrow h_1 = (41.849 - \frac{37.3652E3}{T_1} - \frac{10.23705E6}{T_1^2}) p_1 + (x_1 c_{p_1} T_1 + x_2 c_{p,2} T_2)$$

$$\Rightarrow h_1 = (41.849 - \frac{37.3652E3}{313.15} - \frac{10.23705E6}{(313.15)^2}) \times 70 \times 10^{-1} + (0.7 \times 35.8 + 0.3 \times 37.2) \times 313.15$$

ضریب 0.1 برای تبدیل واحد cm^3 به m^3 و فشار از bar به Pa اضافه شده است.

$$\Rightarrow h_1 = 10.06924416 \quad \frac{kJ}{mol}$$

$$h_2 = \int_0^{p_2} (41.849 - \frac{37.3652E3}{T_2} - \frac{10.23705E6}{T_2^2}) dp + \sum x_i c_{p,i} T_{2i}$$

$$\Rightarrow h_2 = (41.849 - \frac{37.3652E3}{T_2} - \frac{10.23705E6}{T_2^2}) \times 10 \times 10^{-1} + (0.7 \times 35.8 + 0.3 \times 37.2) T_2$$

$$h_2 = h_1 \Rightarrow \text{by trial \& error} \Rightarrow T_2 = 278.62113 \text{ K}$$

حال باید فشار اشباع جزء دوم را حساب کنیم:

$$\ln p^s = 10.807 - \frac{1980.24}{T}$$

$$T = 278.62113 \Rightarrow P_2^{sat} = 40.43574629 \text{ bar}$$

چون فشار اشباع جزء دوم از فشار کل بیشتر است، دی اکسید کربن رسوب نمی کند.

۴- بر مبنای تابع پتانسیل *stockmayer* و برای مواد قطبی تئوری حالات متناظر بدست آورید. چه تعداد پارامتر بحرانی مورد نیاز هستند آنها را مشخص کنید.

(حل)

$$\Gamma = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] + \frac{\mu^2}{r^3} F_\theta(\theta_1, \theta_2, \theta_3) \quad \& \quad B = 2\pi N_A \int_0^\infty \left[1 - \exp\left(\frac{-\Gamma(r)}{kT} \right) \right] r^2 dr$$

$$\Rightarrow \frac{B}{2\pi N_A \sigma^3} = F\left(\frac{\varepsilon}{kT}, \frac{\mu^2}{\varepsilon r^3} \right)$$

$$\Gamma = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] + \frac{\mu^2}{r^3} F_\theta(\theta_1, \theta_2, \theta_3)$$

$$\frac{\Gamma}{\varepsilon} = F\left(\frac{r}{\sigma} \right) + \frac{\mu^2}{\varepsilon r^3} F_\theta(\theta_1, \theta_2, \theta_3)$$

$$\frac{B}{2\pi N_A \sigma^3} = \int_0^\infty \left\{ 1 - \exp \left\{ - \frac{\varepsilon}{kT} \left[F\left(\frac{r}{\sigma} \right) + \frac{\mu^2}{\varepsilon r^3} F_\theta(\theta_1, \theta_2, \theta_3) \right] \right\} \right\} \left(\frac{r}{\sigma} \right)^2 d\left(\frac{r}{\sigma} \right)$$

$$\frac{B}{2\pi N_A \sigma^3} = F\left(\frac{\varepsilon}{kT}, \frac{\mu^2}{\varepsilon r^3} \right)$$

رابطه مذکور محاسبه ضریب دوم ویریال مولکولهای کروی می باشد.

۵- با استفاده از روابط تعمیم یافته *pitzer* (یا *Lee-Kesler*) محاسبه کنید:

(a) انرژی تبخیر استیلن در $0^\circ C$

(b) ضریب دوم ویریال مخلوطی شامل 80% مولی بوتان و 20% مولی نیتروژن در 461K (مقدار تجربی این پارامتر $172 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ است)

(c) انتالپی اختلاط (در 200 K و 100 bar) یک مول متان، یک مول نیتروژن و یک مول هیدروژن

(حل)

$$\begin{aligned}
a) u &= \int_v^\infty \left[P - T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \right] dv + u_i^\circ \\
\frac{Pv}{RT} &= 1 + \frac{B}{v} \Rightarrow Pv = RT + \frac{BRT}{v} \Rightarrow vdp = RdT + \frac{BRdT + RTdB}{v} \\
\Rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right) &= \frac{R}{v} + \frac{BR}{v^2} + \frac{RT}{v^2} \frac{dB}{dT} \quad \& \quad P = \frac{RT}{v} + \frac{BRT}{v^2} \\
\Rightarrow P - T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v &= -\frac{RT^2}{v^2} \frac{dB}{dT} \Rightarrow u_g - u_f = \int_{v_g}^{v_l} -\frac{RT}{v^2} \left(\frac{dB}{dT} \right) dv \\
\Rightarrow \Delta u &= RT^2 \left(\frac{dB}{dT} \right) \left(\frac{1}{v_l} - \frac{1}{v_g} \right) \\
\frac{BP_C}{RT_C} &= F^{(\circ)} \left(\frac{T}{T_C} \right) + \omega F^{(1)} \left(\frac{T}{T_C} \right) \Rightarrow \frac{dB}{dT} = \frac{RT_C}{p_C} \left[\frac{dF^{(\circ)}}{dT} + \omega \frac{dF^{(1)}}{dT} \right] \\
F^{(\circ)} &= 0.1445 - \frac{0.33}{T_R} - \frac{0.1385}{T_R^2} - \frac{0.0121}{T_R^3} - \frac{0.000607}{T_R^8} \\
\Rightarrow T_C \frac{dF^{(\circ)}}{dT} &= \frac{0.33}{T_R^2} + \frac{0.277}{T_R^3} + \frac{0.0363}{T_R^4} + \frac{4.856E-3}{T_R^9} \\
\& \quad T_C \frac{dF^{(1)}}{dT} &= -\frac{0.662}{T_R^3} + \frac{1.269}{T_R^4} + \frac{0.064}{T_R^9} \\
\Rightarrow \frac{dB}{dT} &= \frac{R}{P_C} \left[\frac{0.33}{T_R^2} + \frac{0.277}{T_R^3} + \frac{0.0363}{T_R^4} + \frac{4.856E-3}{T_R^9} + \omega \left(-\frac{0.662}{T_R^3} + \frac{1.269}{T_R^4} + \frac{0.064}{T_R^9} \right) \right] \\
\Rightarrow \frac{dB}{dT} &= 1.531299268 \frac{cm^3}{mol \cdot K} \\
\ln p^s &= -0.1463445E3 + \frac{0.1214398E-1}{T-0.1920953E3} - 0.1888808T + 0.3588317E2 \ln T \dots \\
\dots + 0.15316E-3T^2 &\Rightarrow p^s = 26.64718123 \text{ bar}
\end{aligned}$$

توجه کنید که برای محاسبه v_g و v_l نمی‌توانیم از معادله ویریال استفاده کنیم، زیرا این معادله نمی‌تواند وجود دو فاز را پیش‌بینی کند و صرفاً برای فاز گاز بکار می‌رود. بنابراین از معادله حالت واندوالس استفاده می‌کنیم.

$$\begin{aligned}
P &= \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad \& \quad a = \frac{27}{64} \frac{R^2 T_C^2}{P_C} \quad \& \quad b = \frac{1}{8} \frac{RT_C}{P_C} \\
\Rightarrow a &= 45.14641322E5 \text{ bar} \left(\frac{cm^3}{mol} \right)^2 \quad \& \quad b = 52.18498446 \left(\frac{cm^3}{mol} \right) \\
\Rightarrow v_g &= 671.886 \frac{cm^3}{mol} \quad \& \quad v_l = 90.2138 \frac{cm^3}{mol} \\
\Delta u &= RT^2 \left(\frac{dB}{dT} \right) \left(\frac{1}{v_l} - \frac{1}{v_g} \right) \Rightarrow \Delta u = 9.12 \text{ kJ/mol}
\end{aligned}$$

b) *n* – butane : 1 & Nitrogen : 2 ($k_{12} = 0.12$)

material	$T_C, (K)$	$P_C (bar)$	$v_C, cm^3/mol$	ω	z_c	T_R
1	425.2	38	255	0.193	0.274	1.084195673
2	126.2	33.7	89.5	0.04	0.29	3.622931854
1-2	203.8491841	30.23216388	158.095404	0.1165	0.282	2.261475816

$$F^{(\circ)} = 0.1445 - \frac{0.33}{T_R} - \frac{0.1385}{T_R^2} - \frac{0.0121}{T_R^3} - \frac{0.000607}{T_R^8} \Rightarrow \begin{cases} F_{1-1}^{(\circ)} = 0.2875094983 \\ F_{2-2}^{(\circ)} = 4.353408664E - 2 \\ F_{1-2}^{(\circ)} = -2.955055782E - 2 \end{cases}$$

$$F^{(1)} = 0.0637 + \frac{0.331}{T_R^2} - \frac{0.423}{T_R^3} - \frac{0.008}{T_R^8} \Rightarrow \begin{cases} F_{1-1}^{(1)} = 9.189170298E - 3 \\ F_{2-2}^{(1)} = 7.982714848E - 2 \\ F_{1-2}^{(1)} = 9.183580758E - 2 \end{cases}$$

$$\Rightarrow B_{11} = -265.8306139 \frac{cm^3}{mol}, B_{22} = 14.54887287 \frac{cm^3}{mol}, B_{12} = -10.56867004 \frac{cm^3}{mol}$$

$$B = y_1^2 B_{11} + 2y_1 y_2 B_{12} + y_2^2 B_{22} \Rightarrow B = -172.9316124 \frac{cm^3}{mol}$$

اگر فرض کنیم $k_{12} \approx 0$:

$$\Rightarrow F_{1-2}^{(\circ)} = -5.782896938E - 2$$

$$F_{1-2}^{(1)} = 9.357480463E - 2 \Rightarrow B_{12} = -26.30859151 \frac{cm^3}{mol}$$

$$\Rightarrow B = -177.9683873 \frac{cm^3}{mol}$$

$$c) \Delta h_{mix} = \int_v^\infty \left[P - T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right) \right] dv + Pv$$

$$\frac{Pv}{Rt} = 1 + \frac{B}{v} \Rightarrow Pv = RT + \frac{BRT}{v} \Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial v} \right) = \frac{R}{v} + \frac{BR}{v^2} + \frac{RT}{v^2} \frac{dB}{dT}$$

$$\Rightarrow \Delta h_{mix} = \int_v^\infty - \frac{RT^2}{v^2} \left(\frac{dB}{dT} \right) dv + Pv = - \frac{RT^2}{v} \left(\frac{dB}{dT} \right) + Pv$$

اکنون باید $v_{mixture}$ و $\frac{dB}{dT}$ را با استفاده از معادله حالت ویریال یا روابط *Pitzer-Curl* بدست آورده و در رابطه بالا جایگزین نماییم.

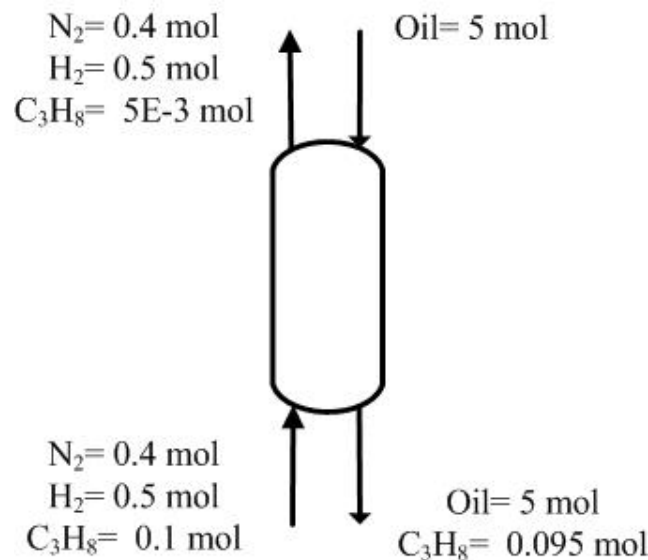
۶- جریان گازی در $25^\circ C$ شامل 40% مولی نیتروژن، 50% مولی هیدروژن و 10% مولی پروپان داریم. می‌خواهیم پروپان موجود در این مخلوط را توسط روغنی با فراریت بسیار پائین و از طریق

فرایند جذب در فشار بالا جداکنیم. در انتهای برج جذب (ورودی گاز) نیروی محرکه جذب را محاسبه کنید. فشار کل 40 bar است و نیروی محرکه جزء i از رابطه

$$\text{Driving force} = p_i - p_i^*$$

بدست می‌آید که در آن فشار جزئی i در فاز بالک گاز و p_i^* فشار جزئی i در فاز گاز در حالت تعادل با فاز مایع می‌باشند. در این برج نسبت دبی مولی جریانهای مایع به گاز (L/G) برابر 5 است و 95% پروپان ورودی باید جذب شود. حلالیت گازهای *inert* در این روغن قابل صرفنظر کردن می‌باشد. ضریب تراکم پذیری گاز ورودی 0.95 بوده و حلالیت پروپان در روغن از رابطه $f_{c3} = Hx_{c3}$ بدست می‌آید که در آن $H=33.3 \text{ bar}$ (در دمای 25°C).

(حل)



$$p_3^* \phi_3 = H_3 x_3 \Rightarrow p_3^* = \frac{H_3 x_3}{\phi_3} \quad \& \quad p_i = y_i p \Rightarrow p_3 = y_3 p$$

$$G \left| \begin{array}{l} 0.4 \text{ mol } N_2 \\ 0.5 \text{ mol } H_2 \\ 5E-3 \text{ mol } C_3H_8 \end{array} \right. \Rightarrow y_1 = 0.44198895, y_2 = 0.552486, y_3 = 5.524861878E-3$$

$$L \left| \begin{array}{l} 5 \text{ mol oil} \\ 0.095 \text{ mol } C_3H_8 \end{array} \right. \Rightarrow x_3 = 0.018645731$$

Physical properties & second virial coefficient calculation:

substance	$T_C (K)$	$P_C (bar)$	$v_c \text{ cm}^3/\text{mol}$	ω	z_c
$N_2(1)$	126.2	33.7	89.5	0.04	0.2878
$H_2(2)$	33.2	13	65	-0.22	0.3086
$C_3H_8(3)$	369.8	42.4	203	0.152	0.27884
1-2	64.72897342	20.95164668	76.59820431	-0.09	0.2982
2-3	110.803249	22.9245619	121.2086074	-0.034	0.29372
1-3	196.5868769	33.41206016	138.508616	0.096	0.28332

groups	$F^{(o)}(T/T_c)$	$F^{(1)}(T/T_c)$	B
1-1	-2.091372441E-2	9.091631782E-2	-5.379352223
2-2	0.106019348	6.722020648E-2	19.37167165
3-3	-0.5043574368	-0.2790199338	-425.4413115
1-3	-0.1367904112	8.606144738E-2	-62.87545502
1-2	0.066204546	7.497263471E-2	15.2726362
2-3	2.11017328E-3	8.770089759E-2	0.3597043441

$$B_{mix} = 11.99882743 \Rightarrow \phi_3 = 0.8893427064$$

$$\Rightarrow p_3^* = \frac{X_3 H}{\phi_3} = 1.117474125 \text{ bar} \quad \& \quad P_3 = 0.1 \times 40 = 4 \text{ bar} \Rightarrow p_3 - p_3^* = 2.9 \text{ bar}$$

۷- مخلوط گازی شامل 2% مولی اتان (I) و 98% مولی نیتروژن (2) را در نظر بگیرید. می‌خواهیم اتان را در فرایند جذب با حلال نفت سنگین در دمای $40^\circ C$ و فشار 50 bar جدا کنیم. زمانیکه مخلوط گازی با نفت در تعادل قرار می‌گیرد، فراریت نسبی نیتروژن به اتان چقدر است؟

$$\alpha_{2,1} = \frac{y_2 x_1}{x_2 y_1}$$

داده های مورد نیاز عبارتند از (در دمای $40^\circ C$):

ثابت هنری نیتروژن در نفت = 1000 bar

ثابت هنری اتان در نفت = 100 bar

ضریب دوم ویریال ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$): $B_{12} = -44$; $B_{22} = -1.5$; $B_{11} = -172$

حجم مولی جزئی در نفت ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$): نیتروژن 25 و اتان 60

(حل)

$$\ln \phi_i = (2 \sum_{j=1}^m y_j B_{ij} - B_{mix}) \frac{P}{RT}$$

$$B_{mix} = y_1^2 B_{11} + 2y_1 y_2 B_{12} + y_2^2 B_{22} = y_1^2 B_{11} + 2y_1(1-y_1)B_{12} + (1-y_1)^2 B_{22}$$

$$\Rightarrow B_{mix} = y_1^2(B_{11} + B_{22} - 2B_{12}) + y_1(2B_{12} - 2B_{22}) + B_{22}$$

$$\ln \phi = (2y_1 B_{11} + 2B_{12} - B_{mix}) \frac{P}{RT}$$

$$\Rightarrow \phi_1 = \exp \left\{ \left[y_1^2(2B_{12} - B_{11} - B_{22}) + y_1(2B_{22} + 2B_{11} - 4B_{12}) + 2B_{12} - B_{22} \right] \frac{P}{RT} \right\}$$

$$\& \phi_2 = \exp \left\{ \left[y_1^2(2B_{12} - B_{11} - B_{22}) + B_{22} \right] \right\}$$

1: Ethane & 2: Nitrogen, $P=50 \text{ bar}$, $T=40^\circ \text{C}$

$$\phi_1 y_1 p = H_1 x_1 \exp \int_{p^s}^p \frac{\bar{v}_1}{RT} dp \quad \& \quad \phi_2 y_2 p = H_2 x_2 \exp \int_{p^s}^p \frac{\bar{v}_2}{RT} dp$$

$$\alpha_{2,1} = \frac{y_2}{x_2} \frac{x_1}{y_1} = \frac{H_2}{H_1} \times \frac{\phi_1}{\phi_2} \exp \int_0^p \frac{(\bar{v}_2^\infty - \bar{v}_1^\infty)}{RT} dp$$

$$\Rightarrow \alpha_{2,1} = \frac{H_2}{H_1} \exp \left\{ \left[y_1(2B_{22} + 2B_{11} - 4B_{12}) + 2B_{12} - 2B_{22} \right] \frac{P}{RT} \right\} \dots$$

$$\dots \times \exp \left[\frac{(\bar{v}_2^\infty - \bar{v}_1^\infty) p}{RT} \right] \Rightarrow \alpha_{2,1} = \frac{1000}{100} \times 0.873 \times 0.935 \Rightarrow \alpha_{2,1} = 7.89$$

۸- در دمای 0°C و فشار تا 20 bar ، حلالیت متان (1) در متانول (2) از قانون هنری تبعیت می‌کند. ثابت هنری برابر 1022 bar و فشار بخار متانول در 0°C برابر 0.0401 bar می‌باشد. ضرائب دوم ویرال برحسب $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ در دمای 0°C عبارتند از: $B_{22} = -4068$, $B_{12} = -166$, $B_{11} = -53.9$ ؛ در دما و فشار ذکر شده در ابتدای مساله حلالیت (کسر مولی) متانول در متان چقدر است؟

(حل)

$$y_2 \phi_2 P = x_2 \phi_2^s p_2^s \quad \& \quad y_1 \phi_1 P = x_1 H_1$$

$$x_1 = \frac{y_1 \exp \left\{ \left[y_1^2(2B_{12} - B_{11} - B_{22}) + y_1(2B_{22} + 2B_{11} - 4B_{12}) + 2B_{12} - B_{22} \right] \frac{P}{RT} \right\} P}{H_1}$$

$$y_2 = \frac{(1 - x_1) \exp \left(\frac{B_{22} p_2^s}{RT} \right) p_2^s}{P \exp \left\{ \left[y_1^2(-B_{22} - B_{11} + 2B_{12}) + B_{22} \right] \frac{P}{RT} \right\}}$$

$$\Rightarrow \text{by trial \& error : } y_2 = 2.5383097E - 3$$

۹- بخار استیک اسید تمایل به دیمر شدن دارد. نشان دهید که در مخلوط تعادلی مونومر و دیمر، فوگاسیته دیمر با مجذور فوگاسیته مونومر متناسب است.

(حل)

$$G = \sum_{i=1}^{NP} \sum_{j=1}^{NC} n_{ij} (\Delta G_j^{\circ,f} + RT \ln \frac{f_{ij}}{f_j^{\circ}}) \Rightarrow \nabla G = G_i^{\circ,f} + RT \ln \frac{f_i}{f_i^{\circ}}$$

$$\Rightarrow \Delta G_1^{\circ,f} + RT \ln \frac{f_1}{f_1^{\circ}} = 0 \quad \& \quad \Delta G_2^{\circ,f} + RT \ln \frac{f_2}{f_2^{\circ}} = 0$$

$$\Rightarrow (\Delta G_2^{\circ,f} - 2\Delta G_1^{\circ,f}) + RT \ln \frac{f_2}{f_2^{\circ}} - RT \ln \left(\frac{f_1}{f_1^{\circ}}\right)^2 = 0 \quad (f_1^{\circ} = f_2^{\circ})$$

$$\Delta G_{rxn} + RT \ln \frac{f_2 f_1^{\circ}}{f_1^2} = 0 \quad \& \quad \Delta G_{rxn} = -RT \ln K$$

$$K = \frac{f_2 f_1^{\circ}}{f_1^2} \Rightarrow f_2 = f_1^2 \left(\frac{K}{f_1^{\circ}} \right) \Rightarrow f_2 \propto f_1^2$$

۱۲- معادله ویریال ضریب تراکم پذیری را بصورت عبارتی چند جمله ای از دانسیته بیان می کند.

$$z = 1 + BP + CP^2 + \dots \quad (1)$$

از آنجائیکه استفاده از فشار به عنوان متغیر مستقل آسانتر است، شکل دیگر معادله ویریال بصورت زیر بیان می شود:

$$z = 1 + B'P + C'P^2 + \dots \quad (2)$$

(a) ضرایب دوم ویریال C', B' را برحسب a و b در معادله *Redlich-Kwong* بدست آورید.
(b) مخلوط گازی دوجزئی اتیلن و نیتروژن دارای کسر مولی $y_{C_2H_4} = 0.2$ را در نظر بگیرید. از معادله 2 شروع کنید و فوگاسیته اتیلن را در دمای $50^\circ C$ و فشار 50 bar محاسبه کنید. برای ضریب دوم ویریال از رابطه بدست آمده از (a) برای معادله *Redlich-Kwong* استفاده کنید. (بر اساس داده های حجمی تجربی، فوگاسیته اتیلن در شرایط ذکر شده در مساله 8.87 bar است).

(حل)

$$a) \quad \frac{Pv}{RT} = \frac{v}{v-b} - \frac{a}{RT^{1.5}(v+b)} \Rightarrow z = \frac{1}{1 - \left(\frac{b}{v}\right)} - \frac{a}{RT^{1.5}v(1 + \frac{b}{v})}$$

$$\Rightarrow z = \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{b}{v}\right)^n - \frac{a}{RT^{1.5}v} \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \left(\frac{b}{v}\right)^n$$

$$\Rightarrow z = \left(1 + \frac{1}{v} + \frac{b^2}{v^2} + \dots + \frac{b^n}{v^n} - \frac{a}{RT^{1.5}v} \left[1 - \frac{b}{v} + \left(\frac{b}{v}\right)^2 - \left(\frac{b}{v}\right)^3 + \dots + (-1)^n \left(\frac{b}{v}\right)^n\right]\right)$$

$$\Rightarrow z = 1 + \frac{1}{v} \left(b - \frac{a}{RT^{1.5}}\right) + \frac{1}{v^2} \left(b^2 + \frac{ab}{RT^{1.5}}\right) + \frac{1}{v^3} \left(b^3 - \frac{ab^2}{RT^{1.5}}\right) + \dots$$

$$\Rightarrow B = b - \frac{a}{RT^{1.5}} \& c = b^2 + \frac{ab}{RT^{1.5}} \& B' = \frac{1}{RT} \left(b - \frac{a}{RT^{1.5}} \right) \& c' = \frac{3ab}{R^3 T^{3.5}} - \frac{a^2}{R^4 T^5}$$

$$b) v = \frac{RT}{P} + b - \frac{a}{RT^{1.5}} \Rightarrow V = \frac{n_T RT}{P} + (n_T b) - \frac{(n_T a)}{RT^{1.5}}$$

$$\bar{V}_1 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_1} \right)_{T,p,n_j} = \frac{RT}{p} + \frac{\partial(n_T b)}{\partial n_1} - \frac{1}{RT^{1.5}} \frac{\partial(n_T a)}{\partial n_1}$$

$$b = y_1 b_1 + y_2 b_2 \Rightarrow n_T b = n_1 b_1 + n_2 b_2 \Rightarrow \frac{(\partial n_T b)}{\partial n_1} = b_1$$

$$a = y_1^2 a_1 + 2y_1 y_2 a_{12} + y_2^2 a_2 = y_1^2 a_1 + 2y_1 y_2 \sqrt{a_1 a_2} - y_2^2 a_2$$

$$\Rightarrow n_T a = \frac{n_1^2 a_1 + 2n_1 n_2 \sqrt{a_1 a_2} + n_2^2 a_2}{n_T}$$

$$\Rightarrow \frac{\partial(n_T a)}{\partial n_1} = 2y_1 a_1 + 2y_2 \sqrt{a_1 a_2} - y_1^2 a - 2y_1 y_2 \sqrt{a_1 a_2} - y_2^2 a_2$$

$$RT \ln \frac{f_i}{y_{ip}} = \int_0^p \left(\bar{V}_i - \frac{RT}{p} \right) dp = \int_0^p b_1 - \frac{1}{RT^{1.5}} (2y_1 a_1 + 2y_2 \sqrt{a_1 a_2} - y_1^2 a - 2y_1 y_2 \sqrt{a_1 a_2} - y_2^2 a_2)$$

$$\Rightarrow \ln \phi_i = \left[b_1 - \frac{1}{RT^{1.5}} (2y_1 a_1 + 2y_2 \sqrt{a_1 a_2} - y_1^2 a - 2y_1 y_2 \sqrt{a_1 a_2} - y_2^2 a_2) \right] \frac{P}{RT}$$

اکنون باید ثوابت معادله حالت (b_1 و b_2 , a_1 , a_2) را محاسبه کنیم:

$$a = \frac{\Omega_a R^2 T_C^{2.5}}{P_C} \& b = \frac{\Omega_b R T_C}{P_C}, \Omega_{a_1} = 0.4323, \Omega_{a_2} = 0.429, \Omega_{b_1} = 0.0876, \Omega_{b_2} = 0.087$$

substance	T_c, K	P_c, bar	$V_c \text{ cm}^3/\text{mol}$	ω	z_c	a	b
$C_2H_4(1)$	282.4	50.4	129	0.085	0.2824	79.4652426E6	40.81019351
$N_2(2)$	126.2	33.7	89.5	0.04	0.2878	15.7447787E6	27.08813459

$$\Rightarrow \ln \phi_1 = (-91.29797829) \times \frac{50}{83.1439 \times 323.15} \Rightarrow f_1 = 8.437481199 \text{ bar}$$

۱۳- یک مول مخلوط گازی دو تایی شامل اتیلن و آرگون در $40^\circ C$ در ظرفی با حجم ثابت قرار می‌گیرد. ترکیب درصدی از مخلوط را محاسبه کنید که بیشترین فشار را داشته باشد. از ضرائب ویریال بالاتر از دوم صرف‌نظر کنید.

(حل)

$$\frac{Pv}{RT} = 1 + \frac{B}{v} \Rightarrow Pv = RT + \frac{BRT}{v} \Rightarrow P = \frac{RT}{v} + \frac{BRT}{v^2}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial y_1} \right)_{T,v} = \frac{RT}{v^2} \left(\frac{dB}{dy_1} \right)_{T,v} = 0 \Rightarrow \left(\frac{dB}{dy_1} \right)_{T,v} = 0$$

$$B = y_1^2 B_{11} + y_2^2 B_{22} + 2y_1 y_2 B_{12} \Rightarrow \left(\frac{dB}{dy}\right)_{T,v} = 2y_1 B_{11} - 2y_2 B_{22} + 2y_2 B_{12} - 2y_1 B_{12} = 0$$

$$\Rightarrow y_1 = \frac{B_{22} - B_{12}}{B_{11} + B_{22} - 2B_{12}} \Rightarrow$$

اکنون ضرائب دوم ویريال را محاسبه می کنیم:

$$(k_{12} = 3 \times 10^{-2} \text{ for } T_{cij} = \sqrt{T_{ci} T_{cj}} (1 - \sqrt{k_{ij}}))$$

substance	T_c, K	P_c, bar	$v_c \text{ cm}^3/\text{mol}$	z_c	w
Ar(1)	150.8	48.7	74.9	0.29132	-0.004
C ₂ H ₄ (2)	282.4	50.4	129	0.2842	0.085
1-2	200.1726558	48.12698851	99.51232678	0.28776	0.0405

groups	$F^{(o)}(T/T_c)$	$F^{(1)}(T/T_c)$	B
1-1	-4.88518838E-2	9.319772624E-2	-12.4242993
2-2	-0.2748702216	1.916140342E-2	-127.294961
1-2	-0.1262128065	8.824207543E-2	-42.41066335

$$\Rightarrow y_1 = 1.546220269$$

حال P را بر حسب y_1 رسم می کنیم.

$$P = \frac{RT}{v} + \frac{BRT}{v^2} \Rightarrow \frac{P}{RT} = 1 + B = y_1^2 B_{11} + y_2^2 B_{22} + 2y_1 y_2 B_{12} + 1$$

$$\Rightarrow \frac{P}{RT} = y_1^2 (B_{11} + B_{22} - 2B_{12}) + y_1 (2B_{12} - 2B_{22}) + B_{22} + 1$$

$$\left(\frac{P}{RT}\right)' = 0 \Rightarrow y_1 = \frac{B_{22} - B_{12}}{B_{11} + B_{22} - 2B_{12}} \Rightarrow y_1 = 1.55 \Rightarrow P/RT = 4.95$$

$$\frac{P}{RT} = 0 \Rightarrow y_1 = 1.84665 \quad \& \quad y_1 = 1.24579$$

y_1	$-\infty$	1.25	1.55	1.85	$+\infty$
$(P/RT)'$		+	0	-	
P/RT	$-\infty$	0	4.95	0	$-\infty$

می‌دانیم که محدوده تغییرات y_I از صفر تا یک می‌باشد. همان طور که در جدول تغییر علامت مشاهده می‌شود، در فاصله صفر تا یک، تابع همواره صعودی می‌باشد. در نتیجه ماکزیمم فشار زمانی اتفاق می‌افتد که $y_I=1$ باشد، یعنی ماده مورد نظر خالص باشد.

۱۴- 100 مول هیدروژن در دمای اولیه 302.6 K و فشار 20.7 bar بصورت آدیاباتیک و ایزوباریک با 2000 مول اتیلن در شرایط اولیه 259.5 K و 20.7 bar مخلوط می‌شود. دمای نهایی مخلوط چقدر است؟

(حل)

$$\Delta h^{mixing} = n_T h_{mixture} - \sum n_i h_i \quad (adiabatic \Rightarrow \Delta h^{mixing} \approx 0)$$

$$\Rightarrow n_T h_{mixture} = \sum n_i h_i \Rightarrow 2100 h_{mixture} = 100 h_{H_2} + 2000 h_{C_2H_4}$$

$$h = \int_0^p \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_{p, n_T} \right] dP + \sum x_i h_i^\circ$$

از معادله حالت ویریا استفاده می‌کنیم:

$$\frac{Pv}{RT} = 1 + B'P = 1 + \frac{BP}{RT} \Rightarrow Pv = RT + BP \Rightarrow \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right) = \frac{R}{P} + \frac{dB}{dT}$$

$$\Rightarrow h = \int_0^p \left(\frac{RT}{P} + B - \frac{RT}{P} - T \frac{dB}{dT} \right) dP + \sum x_i h_i \Rightarrow h = (B - T \frac{dB}{dT})P + \sum x_i h_i$$

$$\frac{P_C B}{RT_C} = F^{(\circ)} + \omega F^{(1)} \Rightarrow \frac{P_C dB}{R dT} = T_C \frac{dF^{(\circ)}}{dT} + T_C \omega \frac{dF^{(1)}}{dT}$$

$$T_C \frac{dF^{(\circ)}}{dT} = \frac{0.33}{T_R^2} + \frac{0.277}{T_R^3} + \frac{0.0363}{T_R^4} + \frac{4.856E-3}{T_R^9}$$

$$T_C \frac{dF^{(1)}}{dT} = -\frac{0.662}{T_R^3} + \frac{1.269}{T_R^4} + \frac{0.064}{T_R^9}$$

$$\Rightarrow \frac{P_C}{R} \frac{dB}{dT} = \frac{0.33}{T_R^2} + \frac{(0.277 - 0.662\omega)}{T_R^3} + \frac{(0.0363 + 1.269\omega)}{T_R^4} + \frac{(4.856E-3 + 0.064\omega)}{T_R^9}$$

$$c_{p_{H_2}} = 2.714E1 + 9.274E - 3T - 1.381E - 5T^2 + 7.645E - 9T^3 \quad J/mol \cdot K$$

$$c_{p_{C_2H_4}} = 3.806 + 1.566E - 1T - 8.348E - 5T^2 + 1.755E - 8T^3 \quad J/mol \cdot K$$

substance	$F^{(\circ)}$	$F^{(1)}$	B	$\frac{dB}{dT}$
-----------	---------------	-----------	-----	-----------------

$H_2:1$	0.1066106051	6.712577052E-2	19.50162854	2.875106063E-2
$C_2H_4:2$	-0.3954326288	-0.1051975583	-188.3858262	1.483923923474

groups	T_c, K	P_c, bar	$v_c \text{ cm}^3/\text{mol}$	ω	z_c
1-1	33.2	13	65	-0.22	0.3086
2-2	282.4	50.4	129	0.085	0.2842
1-2	96.8280951	25.55497264	93.375848	-0.0675	0.2964

$$h = (B - T \frac{dB}{dT})p + \sum x_i h_i \Rightarrow h_{H_2} = (B_{11} - T_1 \frac{dB_{11}}{dT})p + c_{p,1} T_1$$

$$h_{C_2H_4} = (B_{22} - T_2 \frac{dB_{22}}{dT})p + c_{p,2} T_2 \quad \& \quad h_{mixture} = (B - T \frac{dB}{dT})p + \sum x_i c_{p,i} T$$

$$h_{H_2} = (19.50162851 - 302.6 \times 2.875106063E - 2)20.7 + 28.89360388 \times 10 \times 302.6$$

$$\Rightarrow h_{H_2} = 88411.47949 \frac{\text{bar.cm}^3}{\text{mol}}$$

$$h_{C_2H_4} = (-188.3858262 - 259.5 \times 1.483923474)20.7 + 39.1288185 \times 259.5 \times 10$$

$$\Rightarrow h_{C_2H_4} = 89668.57987 \frac{\text{bar.cm}^3}{\text{mol}}$$

$$100 \times 88411.47949 + 2000 \times 89668.57987 = 2100 h_{mixture} \Rightarrow h_{mixture} = 89608.71795$$

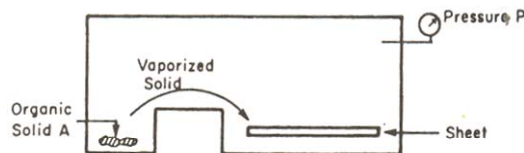
$$h_{mixture} = y_1^2 (B_{11} - T \frac{dB_{11}}{dT})P + y_2^2 (B_{22} - T \frac{dB_{22}}{dT})p + 2y_1 y_2 p (B_{12} - T \frac{dB_{12}}{dT})$$

$$\dots + (y_1 c_{p,1} T + y_2 c_{p,2} T) \times 10$$

$$\Rightarrow y_1 = \frac{100}{2100} \quad \& \quad y_2 = \frac{2000}{2100}$$

$$\Rightarrow \text{by trial \& error: } T = 258 K$$

۱۵- می‌خواهیم صفحه‌ای را بالای ای نازک از جامد آلی A پوشش دهیم. برای این کار پیشنهاد شده که جامد را تبخیر کرده و اجازه دهیم تا بخار در ظرفی ایزوله روی این صفحه کندانس شود (شکل زیر).



نرخ کندانس شدن وابسته به فشار جزئی A است. از آنجائیکه A از لحاظ دمایی ناپایدار است، نمی‌توانیم آنرا بیشتر از $350 K$ حرارت دهیم که در این دما فشار بخار A برابر 1 Torr است. برای افزایش نرخ کندانس شدن پیشنهاد شده که محفظه را با دی‌اکسید کربن فشار بالا پر کنیم. فشار کل محفظه باید چقدر باشد که فشار جزئی A برابر 10 Torr گردد؟ فرض کنید کل محفظه در دمای $350 K$

قرار دارد و خواص حجمی $A-CO_2$ از رابطه $v = \frac{RT}{P} + B$ بدست می‌آید که در آن B ضریب دوم ویریال و v حجم مولی مخلوط می‌باشد. در $350K$ داریم:

$$B_{A-CO_2} (cm^3 mol^{-1}) = -430, B_{CO_2} = -85, B_A = -500$$

حجم مولی جامد A در $350 K$ برابر $200 cm^3 mol^{-1}$ می‌باشد.

(حل)

$$y_A P \phi_A = p_A^S \phi_A^S \exp \int_{p_A^S}^P \frac{v_A}{RT} dp, Py_A = 10 \text{ torr}, p_A^S = 1 \text{ torr}$$

$$\phi_A^S = \exp\left(\frac{B_A p_A^S}{RT}\right), B_{AA} = -500, B_{CO_2-CO_2} = -85, B_{A-CO_2} = -430, T = 350 K$$

$$\phi_A = \exp\left\{\left[y_A^2(2B_{12} - B_{11} - B_{22}) + y_A(2B_{22} + 2B_{11} - 4B_{12}) + 2B_{12} - B_{22}\right] \times \frac{10 \times 1.33E - 3}{83.1439 y_A T}\right\}$$

$$10 \phi_A \times \exp\left(\frac{-B_{AA} \times 1.33E - 3}{RT}\right) \times \exp\left[\frac{200}{RT} \left(\frac{10 \times 1.33E - 3}{y_A} - 1.33E - 3\right)\right] = 0.1$$

$$\Rightarrow \text{By trial \& error} \Rightarrow y_A = 1.939542542E - 5 \Rightarrow p = 68.73908002 \text{ bar}$$

۱۶- در دمای $35^\circ C$ فشار بخار نفتالن جامد 2.8×10^4 و دانسیته آن $1.142 gcm^{-3}$ می‌باشد. حلالیت نفتالن را در اتیلن فشار بالا در $35^\circ C$ و فشار کل 30 bar محاسبه کنید:

(a) با استفاده از قانون گاز ایده‌آل

(b) با استفاده از معادله ویریال که ضریب دوم در آن از معادله بدست آمده از واندروالس محاسبه می‌شود.

$$B = b - \frac{a}{RT}$$

ثوابت معادله واندروالس بر اساس خواص بحرانی بدست می‌آیند. برای مخلوط گازی فرض کنید a و b به ترتیب توابعی درجه دو و خطی از کسر مولی هستند.

(حل)

$$a) \text{ ideal gas : } Py_A = p_A^S \exp \int_{p_A^S}^P \frac{\bar{v}_A^S}{RT} dp \Rightarrow y_A = \frac{p_A^S}{P} \exp \int_{p_A^S}^P \frac{\bar{v}_A^S}{RT} dp$$

$$\Rightarrow y_A = \frac{2.8E - 4}{30} \exp\left[\frac{128.174(30 - 2.8E - 4)}{1.145 \times 83.1439 \times 308.15}\right] \Rightarrow y_A = 1.06404948E - 5$$

$$b) y_A \phi_A p = p_A^S \phi_A^S \exp \int_{p_A^S}^P \frac{\bar{v}_A}{RT} dp$$

از معادله واندروالس استفاده می‌کنیم.

$$v = \frac{RT}{P} + B \Rightarrow v = \frac{RT}{P} + b - \frac{a}{RT} \Rightarrow V = \frac{n_T R_T}{P} + (n_T b) - \frac{a n_T}{RT}$$

$$\bar{V}_1 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_1} \right) = \frac{RT}{P} + \frac{\partial(n_T b)}{\partial n_1} - \frac{1}{RT} \frac{\partial(n_T a)}{\partial n_1}, (\text{use result of problem 12})$$

$$\Rightarrow \ln \phi_1 = \left[b_1 - \frac{1}{RT} (2y_1 a_1 + 2y_2 \sqrt{a_1 a_2} - y_1^2 a_1 - 2y_1 y_2 \sqrt{a_1 a_2} - y_2^2 a_2) \right] \frac{P}{RT}$$

اکنون باید ثوابت معادله حالت (a_1, a_2, b_1 و b_2) را محاسبه کنیم:

substance	T_c, K	P_c, bar	$a=27R^2T_c^2/64P_c$	$B=RT_c/8P_c$
Nap.	748.4	40.5	40.33268258E6	192.0521443
Ethy.	282.4	50.4	4.614699463E6	58.23372361

$$y_1 \phi_1 P = p_1^s \phi_1^s \exp \int_{p_1^s}^p \frac{\bar{v}_1}{RT} dp \quad \& \quad \phi_1^s = \exp\left(\frac{B_{11} p_1^s}{RT}\right)$$

$$\Rightarrow y_1 = \frac{p_1^s \exp(B_{11} p_1^s / RT) \times \exp\left[\bar{v}_1^s (p - p_1^s) / RT\right]}{\phi_1 P}$$

مقدار y_1 را می توان از روش سعی و خطا پیدا کرد:

$$\Rightarrow y_1 = 3E-5$$

۱۷- هوای مرطوب در 30 bar در شرایط فشار ثابت تا $10^\circ C$ سرد می شود. برای اینکه مطمئن باشیم رطوبت کندانس نمی شود، حداکثر میزان مجاز رطوبت در هوا چقدر است (کسر مولی آب به حالت گاز)؟ فرض کنید خواص حجمی رطوبت هوا در فشار 30 bar از معادله ویریال (تا ضریب دوم) بدست می آید. برای محاسبات فرض کنید هوای خشک شامل ۸۰٪ مولی نیتروژن و ۲۰٪ مولی اکسیژن است. ضرائب دوم ویریال در $10^\circ C$ عبارتند از (برحسب $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$):

$B_{23} = -53, B_{13} = -63, B_{12} = -15, B_{33} = -1500, B_{22} = -12, B_{11} = -25$ که در آنها ۱ نیتروژن، ۲ اکسیژن و ۳ آب می باشند. در دمای $10^\circ C$ فشار بخار یخ 1.95 torr و چگالی یخ 0.92 gcm^{-3} می باشد.

(حل)

$$y_3 P \phi_3 = p_3^s \phi_3^s \exp \int_{p_3^s}^p \frac{\bar{v}_3}{RT} dp, \phi_3^s = \exp\left(\frac{B_{33} p_3^s}{RT}\right)$$

$$B_{mix} = y_1^2 B_{11} + y_2^2 B_{22} + y_3^2 B_{33} + 2y_1 y_2 B_{12} + 2y_1 y_3 B_{13} + 2y_2 y_3 B_{23}$$

$$\ln \phi_3 = \left[2(y_1 B_{13} + y_2 B_{23} + y_3 B_{33}) - B_{mix} \right] \frac{P}{RT}$$

$$\Rightarrow \text{by trial \& error} \Rightarrow y_3 = 1.0329E-4$$

۲۱- با استفاده از تابع *square-well* فوگاسیته متیل کلرید را در $150^{\circ}C$ & $30atm$ پیدا کنید. پارامترهای پتانسیل در زیر داده شده‌اند. همچنین انتالپی و انتروپی دیمیرزاسیون متیل کلرید د رفاز رقیق را محاسبه کنید. برای انتروپی دیمیرزاسیون از حالت استاندارد گاز ایده‌آل استفاده کنید.

(حل)

از داده‌های زیر استفاده می‌کنیم:

$$T = 150^{\circ}C, \quad P = 30atm, \quad \varepsilon / k = 469K, \quad \sigma = 6.429nm, \quad R = 0.337\sigma$$

در رابطه *square well* داریم:

$$B = \frac{2}{3} \pi N_A \sigma^3 R^3 \left[1 - \frac{R^3 - 1}{R^3} \exp\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right) \right]$$

از رابطه ویریال:

$$\phi_i = \exp\left(\frac{BP}{RT}\right)$$

$$R = 1.44573e - 10 m$$

$$\Rightarrow B = \frac{2}{3} \pi \times 6.02214e23 \times (0.429e - 9)^3 \times R^3 \left[1 - \frac{R^3 - 1}{R^3} \exp\left(\frac{469}{273.15 + 150}\right) \right]$$

$$\Rightarrow B = 3.0167087e - 4 \frac{m^3}{mol} = 301.67087 \frac{cm^3}{mol}$$

$$\Rightarrow \phi_i = \exp\left(\frac{301.67087 \times 30 \times 1.01325}{83.1451 \times 423.15}\right) = 1.297758$$

$$\Rightarrow f_i = \phi_i P = 38.9328 bar$$

با توجه به اینکه گفته شده دیمیرزاسیون در حالت رقت بینهایت محاسبه شود، رابطه ۱۱۳-۵

$$(B = b - \frac{RTK}{P^{\circ}})$$

برقرار است. از آنجائیکه b متناسب با حجم مولکول بوده و متیل کلرید نیز تقریباً به

شکل کره می‌باشد، می‌توانیم بصورت تقریبی b را از رابطه زیر محاسبه کنیم:

$$b = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{\sigma}{2}\right)^3 N_A = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{0.429e - 9}{2}\right)^3 \times 6.02214e23 = 2.489553e - 5 \frac{m^3}{mol}$$

حال می‌توان در دماهای مختلف چندین B بدست آورد و با در نظر گرفتن فشار استاندارد یک اتمسفر،

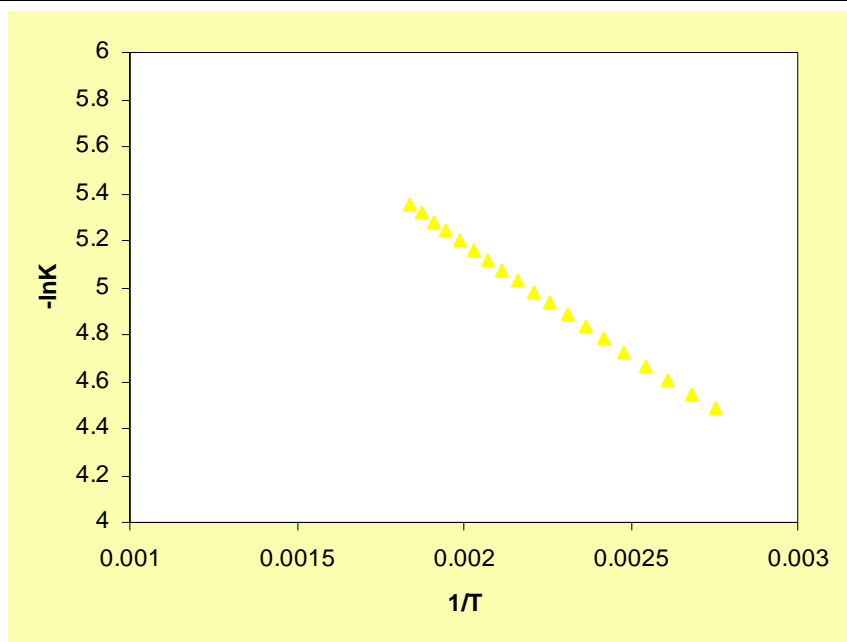
به ازای هر T از رابطه بالا یک K محاسبه کرد. در ادامه با رگراسیون روی رابطه ۱۱۴-۵

$$(-\ln K = \frac{\Delta h^{\circ}}{RT} - \frac{\Delta s^{\circ}}{R})$$

انتروپی و انتالپی دیمیرزاسیون را بدست آورد.

نتایج در جدول و نمودار زیر نشان داده شده است:

$T(^{\circ}\text{C})$	$B(\text{m}^3/\text{mol})$	K	$-\ln K$	$1/T \text{ (K}^{-1}\text{)}$
90	0.0003623	0.011322409	4.480971	0.002754
100	0.00034997	0.010616478	4.545348	0.00268
110	0.00033868	0.009980174	4.607155	0.00261
120	0.00032829	0.009404505	4.666566	0.002544
130	0.00031872	0.008881885	4.723741	0.00248
140	0.00030987	0.00840588	4.778824	0.00242
150	0.00030167	0.007971003	4.831945	0.002363
160	0.00029405	0.007572557	4.883225	0.002309
170	0.00028695	0.007206495	4.932773	0.002257
180	0.00028033	0.006869322	4.98069	0.002207
190	0.00027413	0.006558004	5.027069	0.002159
200	0.00026833	0.006269896	5.071996	0.002113
210	0.00026288	0.006002686	5.115548	0.00207
220	0.00025776	0.005754344	5.1578	0.002028
230	0.00025293	0.005523085	5.198819	0.001987
240	0.00024838	0.005307329	5.238667	0.001949
250	0.00024407	0.005105677	5.277402	0.001911
260	0.00024001	0.004916886	5.31508	0.001876
270	0.00023615	0.00473985	5.35175	0.001841



با رگرسیون روی داده‌های فراهم شده شیب و عرض از مبدا معادله ۱۱۴-۵ بدست می‌آید:

$$\frac{\Delta h^{\circ}}{R} = -955.8 \Rightarrow \Delta h^{\circ} = -955.8 \times 8.31451 = -7947.0087 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

$$-\frac{\Delta s^\circ}{R} = 7.098 \Rightarrow \Delta s^\circ = -7.098 \times 8.31451 = -59.016392 \frac{J}{mol K}$$

۲۳- فرض کنید برای آرگون می‌توانیم از تابع پتانسیل *square-well* با پارامترهای $\varepsilon/k = 141.06K$ و $\sigma = 0.2989nm$ و $R = 1.55$ استفاده کنیم. ضریب دوم ویریال آرگون را در $273.15 K$ محاسبه و حاصل را با داده آزمایشگاهی $B = -22.08 cm^3 mol^{-1}$ مقایسه کنید.
(حل)

$T = 273.15K$, $\varepsilon/k = 141.06K$, $\sigma = 0.2989nm$, $R = 1.55$
در رابطه *square well* داریم:

$$B = \frac{2}{3} \pi N_A \sigma^3 R^3 \left[1 - \frac{R^3 - 1}{R^3} \exp\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right) \right]$$

$$B = \frac{2}{3} \pi \times 6.02214e23 \times (0.2989e-9)^3 \times 1.55^3 \left[1 - \frac{1.55^3 - 1}{1.55^3} \exp\left(\frac{141.06}{273.15}\right) \right]$$

$$\Rightarrow B^{calc} = -2.833877e-5 \frac{m^3}{mol} \times 1e6 = -28.33877 \frac{cm^3}{mol}$$

$$B^{reported} = -22.08 \Rightarrow \%error = \frac{-22.08 - (-28.33877)}{-22.08} \times 100 = -28.34\%$$

۲۴- تابع پتانسیل *Sutherland* بخش جاذبه وارد شده در معادله واندروالس را توصیف می‌کند. با استفاده از داده‌های زیر، $B(T)$ را برای متان و n -پنتان بدست آورید و نتایج را با مقادیر آزمایشگاهی مقایسه کنید.

$$methane: \quad \varepsilon/k = 438.8K, \quad \sigma = 0.3294nm, \quad B(373K) = -20 cm^3 mol^{-1}$$

$$n - pentane: \quad \varepsilon/k = 1096.8K, \quad \sigma = 0.4755nm, \quad B(373K) = -621 cm^3 mol^{-1}$$

(حل)

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

$$B = 2\pi N_A \left(\int_0^\sigma [1 - \exp(-\infty)] r^2 dr + \int_\sigma^\infty \left[1 - \exp\left(\frac{K}{r^6 kT}\right) \right] r^2 dr \right)$$

$$B = 2\pi N_A \left(\frac{\sigma^3}{3} + \int_\sigma^\infty \left[1 - \exp\left(\frac{K}{r^6 kT}\right) \right] r^2 dr \right)$$

برای محاسبه انتگرال دوم از رابطه زیر استفاده می‌کنیم:

$$\exp\left(\frac{K}{r^6 kT}\right) \approx 1 + \frac{K}{r^6 kT}$$

$$\Rightarrow B = \frac{2\pi}{3} N_A \sigma^3 + \frac{2\pi}{3} N_A \frac{1}{kT} \frac{K}{\sigma^3} \Rightarrow B = \frac{2\pi}{3} N_A \sigma^3 + \frac{2\pi}{3} N_A \frac{\sigma^3}{kT} \frac{K}{\sigma^6}$$

با توجه به رابطه انرژی پتانسیل واضح است که: $\frac{K}{\sigma^6} = -\varepsilon$.

$$\Rightarrow B = \frac{2\pi}{3} N_A \sigma^3 \left(1 - \frac{\varepsilon}{kT}\right)$$

$$CH_4 : \begin{cases} \frac{\varepsilon}{k} = 438.8 K \\ \sigma = 0.3294 nm \end{cases}$$

$$\Rightarrow B^{calc} = -7.9524 \frac{cm^3}{mol} \Rightarrow \%error = \frac{-20 + 7.9524}{-20} \times 100 = 60.24\%$$

$$n - C_5 : \begin{cases} \frac{\varepsilon}{k} = 1096.8 K \\ \sigma = 0.4755 nm \end{cases}$$

$$\Rightarrow B^{calc} = -263.13025 \frac{cm^3}{mol} \Rightarrow \%error = \frac{-621 + 263.13025}{-621} \times 100 = 57.63\%$$

Chapter 4

Fugacities in Liquid Mixtures: Excess Functions

۱- مطالعات آزمایشگاهی روی تعادل ایزوترمال مایع-بخار و برای مخلوطی سه تایی انجام شده است. مقادیر اندازه‌گیری شده عبارتند از: ترکیب درصد فاز مایع x_3, x_2, x_1 ، ترکیب درصد فاز بخار y_3, y_2, y_1 ، فشار کل P و دمای مطلق T نشان دهید که چگونه می‌توان از این مقادیر ضریب اکتیویته جزء (I) محاسبه می‌شود. تمام اجزاء در دمای T در حالت مایع قرار دارند. فشار اشباع جزء (I) با p_1^s و حجم مولی مایع جزء (I) با v_1^L نشان داده می‌شوند. برای فاز بخار از رابطه ویریال حجمی $z = 1 + \frac{B_{mix} + P}{RT}$ استفاده کنید. تمام ضرایب ویریال مورد نیاز (B_{ij}) موجود می‌باشند.

(حل)

$$f_1^L = f_1^v \Rightarrow x_1 \gamma_1 p_1^s \phi_1^s \exp \int_{p_1^s}^P \frac{v_1^L}{RT} dp = y_1 \phi_1 P$$

$$\ln \phi_1^s = \int_0^{p_1^s} \frac{z-1}{p} dp = \int_0^{p_1^s} \frac{B_{11}}{RT} dp = \frac{B_{11} p_1^s}{RT} \Rightarrow \phi_1^s = \exp\left(\frac{B_{11} p_1^s}{RT}\right)$$

$$\ln \phi_1 = \left[2 \sum_{j=1}^3 y_j B_{ij} - B_{mix} \right] \frac{P}{RT} \quad \text{می دانیم:}$$

$$\begin{aligned} B_{mix} &= y_1^2 B_{11} + y_2^2 B_{22} + y_3^2 B_{33} + 2y_1 y_2 B_{12} + 2y_1 y_3 B_{13} + 2y_2 y_3 B_{23} \\ \Rightarrow \ln \phi &= \left[\frac{2(y_1 B_{11} + y_2 B_{12} + y_3 B_{13}) - y_1^2 B_{11} - y_2^2 B_{22} - y_3^2 B_{33} - 2y_1 y_2 B_{12} - 2y_1 y_3 B_{13} - 2y_2 y_3 B_{23}}{RT} \right] \frac{P}{RT} \\ \Rightarrow \phi_1 &= \exp \left[\frac{P}{RT} (y_1 (2 - y_1) B_{11} + (2B_{12} - B_{22}) y_2^2 + (2B_{13} - B_{33}) y_3^2 + 2(B_{12} + B_{13} - B_{23}) y_2 y_3) \right] \end{aligned}$$

فرض می‌کنیم:

$$y_1 (2 - y_1) B_{11} + (2B_{12} - B_{22}) y_2^2 + (2B_{13} - B_{33}) y_3^2 + 2(B_{12} + B_{13} - B_{23}) y_2 y_3 = \delta_{11}$$

$$\Rightarrow x_1 \gamma_1 p_1^s \exp\left(\frac{B_{11} p_1^s}{RT}\right) \exp\left[\frac{v_1^L (p - p_1^s)}{RT}\right] = y_1 P \exp\left[\frac{P \delta_{11}}{RT}\right]$$

$$\gamma_1 = \frac{y_1 P}{x_1 p_1^s} \exp\left[\frac{v_1^L (p_1^s - p) - B_{11} p_1^s + P \delta_{11}}{RT}\right]$$

$$\Rightarrow \ln \gamma_1 = \ln \frac{y_1 P}{x_1 p_1^s} + \frac{v_1^L (p_1^s - p) - B_{11} p_1^s}{RT} + \frac{P \delta_{11}}{RT}$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{v_2^L (p_2^s - p) - B_{22} p_2^s}{RT} + \frac{P \delta_{22}}{RT} + \ln \frac{y_2 P}{x_2 p_2^s}$$

$$\ln \gamma_3 = \ln \frac{y_3 P}{x_3 p_3^s} + \frac{v_3^L (p_3^s - p) - B_{33} p_3^s}{RT} + \frac{P \delta_{33}}{RT}$$

۲- مخلوطی از دو مایع مشابه را در نظر بگیرید که در تمام نسبت‌ها و در محدوده‌ای وسیع از دما در یکدیگر امتزاج پذیرند. انرژی گیس اضافی بخوبی از معادله $g^E = Ax_1x_2$ بدست می‌آید که در آن A ثابت و فقط وابسته به دما می‌باشد. در محدوده وسیعی از دما نسبت فشار بخار اجزاء خالص ثابت و برابر 1.649 می‌باشد. در این محدوده دما می‌توان فاز بخار را ایده‌آل فرض کرد. می‌خواهیم وجود یا عدم وجود آزنوتروپ را در این محلول بررسی کنیم. محدوده‌ای از مقادیر A را پیدا کنید که در آن تشکیل آزنوتروپ ممکن است.

(حل) از شرط تعادل ترمودینامیکی آغاز می‌کنیم:

$$f_1^L = f_1^V \text{ \& } f_2^L = f_2^V$$

$$x_1\gamma_1p_1^s = y_1p \text{ \& } x_2\gamma_2p_2^s = y_2p \Rightarrow \left[\frac{\gamma_2}{\gamma_1}\right]^{az} = \left[\frac{p_1^s}{p_2^s}\right] = 1.649$$

$$g^E = Ax_1x_2 \Rightarrow \ln \gamma_2 = \frac{A}{RT}x_1^2 \text{ \& } \ln \gamma_1 = \frac{A}{RT}x_2^2$$

$$\Rightarrow \exp\left[\frac{A}{RT}(x_1^2 - x_2^2)\right] = 1.649 \Rightarrow \frac{A}{RT}(x_1 - x_2)(x_1 + x_2) = \ln 1.649 = 0.5$$

$$\Rightarrow \frac{A}{RT}(2x_1 - 1) = 0.5 \Rightarrow A = \frac{0.5RT}{2x_1 - 1}$$

از آنجائیکه این مایعات در محدوده وسیعی از دما در یکدیگر امتزاج ناپذیرند، شرط پایداری برقرار است:

$$\frac{A}{RT} \langle 2 \Rightarrow \frac{0.5}{2x_1 - 1} \langle 2 \Rightarrow x_1 \rangle 0.625$$

$$0.625 \langle x_1 \leq 1 \Rightarrow 1 \leq \frac{1}{2x_1} - 1 \leq 4 \Rightarrow 0.5 \leq \frac{A}{RT} \langle 4$$

۴- داده‌های فشار کل برای یک محلول دوتایی در دمای ثابت و در تمام محدوده غلظت موجودند. در نقطه $x_1=a$ سیستم دارای ماکزیمم فشارکل است. نشان دهید در این نقطه، محلول دارای آزنوتروپ می‌باشد (فراریت نسبی برابر یک است). فاز بخار را ایده‌آل فرض کنید.

(حل)

$$P = x_1\gamma_1p_1^s + x_2\gamma_2p_2^s$$

$$\Rightarrow dP = \gamma_1p_1^s dx_1 + x_1p_1^s d\gamma_1 + \gamma_2p_2^s dx_2 + x_2p_2^s d\gamma_2$$

$$\frac{dP}{dx_1} = \gamma_1p_1^s + x_1p_1^s \frac{d\gamma_1}{dx_1} - \gamma_2p_2^s + x_2p_2^s \frac{d\gamma_2}{dx_1} = 0$$

از قضیه گیس - دوهم داریم:

$$x_1 d \ln \gamma_1 + x_2 d \ln \gamma_2 = 0$$

$$x_1 + x_2 = 1 \Rightarrow dx_1 = -dx_2 \Rightarrow x_1 \frac{d \ln \gamma_1}{dx_1} = x_2 \frac{d \ln \gamma_2}{dx_2} = -x_2 \frac{d \ln \gamma_2}{dx_1}$$

$$x_1 \frac{d\gamma_1}{\gamma_1 dx_1} = -\frac{x_2}{\gamma_2} \frac{d\gamma_2}{dx_1} \Rightarrow \frac{d\gamma_1}{dx_1} = \frac{-x_2}{x_1} \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \frac{d\gamma_2}{dx_1}$$

$$(\gamma_1 p_1^s - \gamma_2 p_2^s) + (x_1 p_1^s \left(\frac{-x_2}{x_1}\right) \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \frac{d\gamma_2}{dx_1} + x_2 p_2^s \frac{d\gamma_2}{dx_1}) = 0$$

$$(\gamma_1 p_1^s - \gamma_2 p_2^s) + x_2 \frac{d\gamma_2}{dx_1} \left(\frac{-p_1^s \gamma_1 + p_2^s \gamma_2}{\gamma_2}\right) = 0$$

$$\Rightarrow (\gamma_1 p_1^s - \gamma_2 p_2^s) \left(1 - \frac{x_2}{\gamma_2} \frac{d\gamma_2}{dx_1}\right) = 0 \Rightarrow \gamma_1 p_1^s = \gamma_2 p_2^s \quad \text{azeotrope}$$

۵- مخلوط مایع شامل اجزا 1, 2, 3 و 4 را در نظر بگیرید. انرژی گیس اضافی برای تمام گونه‌های دوتایی از رابطه $g_{ij}^E = A_{ij} x_i x_j$ بدست می‌آیند که در آن ثابت و مشخصه مربوط به گونه $i-j$ است. رابطه‌ای برای محاسبه ضریب اکتیویته جزء (I) در این محلول 4 تایی بدست آورید.
(حل)

$$g_{ij}^E = A_{ij} x_i x_j \quad \& \quad n_T = n_1 + n_2 + n_3 + n_4$$

فرض می‌کنیم:

$$g^E = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{NC} \sum_{j=1}^{NC} g_{ij}^E = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{NC} \sum_{j=1}^{NC} A_{ij} x_i x_j$$

$$\Rightarrow g^E = (A_{11} x_1^2 + 2A_{12} x_1 x_2 + 2A_{13} x_1 x_3 + 2A_{14} x_1 x_4 + A_{22} x_2^2 + 2A_{23} x_2 x_3 + 2A_{24} x_2 x_4 \dots$$

$$\dots + A_{33} x_3^2 + 2A_{34} x_3 x_4 + A_{44} x_4^2) \times \frac{1}{2}$$

$$\text{When: } x_1=1 \& x_2=x_3=x_4=0 \Rightarrow g^E=0 \Rightarrow A_{11}=0$$

به همین ترتیب:

$$x_2=1 \& x_1=x_3=x_4=0 \Rightarrow g^E=0 \Rightarrow A_{22}=0 \& A_{33}=0 \& A_{44}=0$$

$$RT \ln \gamma_1 = \left(\frac{\partial (n_T g^E)}{\partial n_1} \right)_{T, p, n_j, j \neq 1}$$

$$n_T g^E = (2A_{12} \frac{n_1 n_2}{n_T} + 2A_{13} \frac{n_1 n_3}{n_T} + 2A_{14} \frac{n_1 n_4}{n_T} + 2A_{23} \frac{n_2 n_3}{n_T} + 2A_{24} \frac{n_2 n_4}{n_T} + 2A_{34} \frac{n_3 n_4}{n_T}) \times \frac{1}{2}$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial(n_T g^E)}{\partial n_1} \right) = \left[\begin{aligned} &2A_{12} \left(\frac{n_2 n_T - n_1 n_2}{n_T^2} \right) + 2A_{13} \left(\frac{n_3 n_T - n_1 n_3}{n_T^2} \right) + 2A_{14} \left(\frac{n_4 n_T - n_1 n_4}{n_T^2} \right) \\ &+ 2A_{23} \left(\frac{-n_2 n_3}{n_T^2} \right) + 2A_{24} \left(\frac{-n_2 n_4}{n_T^2} \right) + 2A_{34} \left(\frac{-n_2 n_3}{n_T^2} \right) \end{aligned} \right] \times \frac{1}{2}$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial(n_T g^E)}{\partial n_1} \right) = A_{12}(x_2 - x_1 x_2) + A_{13}(x_3 - x_1 x_3) + A_{14}(x_4 - x_1 x_4) + A_{23}x_2 x_3 - A_{24}x_2 x_4 \dots$$

$$\dots - A_{34}x_3 x_4 = A_{12}x_2(1 - x_1) + A_{13}x_3(x_2 + x_3 + x_4) + A_{14}x_4(x_2 + x_3 + x_4) \dots$$

$$\dots - A_{23}x_2 x_3 - A_{24}x_2 x_4 - A_{34}x_3 x_4$$

$$RT \ln \gamma_1 = (1 - x_1)(A_{12}x_2 + A_{13}x_3 + A_{14}x_4) - x_2(A_{23}x_3 + A_{24}x_4) - A_{34}x_3 x_4$$

۶- در محدوده دمایی $20-100^\circ C$ داده‌های تعادلی مایع- بخار محدودی برای محلول دو جزئی شامل A و B فراهم شده است که A و B تا حدودی با یکدیگر تفاوت دارند. از این داده‌ها مشخص شده که تغییرات ضریب اکتیویته در حال رقت بینهایت (symmetric) نسبت به دما از رابطه تجربی زیر بدست می‌آید:

$$\ln \gamma_A^\infty = \ln \gamma_B^\infty = 0.15 + \frac{10.0}{t(^{\circ}C)}$$

که در آن γ^∞ ضریب اکتیویته درحالت رقت بینهایت است. آنتالپی اختلاط مخلوطی با مولهای برابر از A و B را در دمای $60^\circ C$ محاسبه کنید.

(حل)

$$\text{Since } \gamma_1^\infty = \gamma_2^\infty \Rightarrow \ln \gamma_1 = \frac{A}{RT} x_2^2 \text{ \& } \ln \gamma_2 = \frac{A}{RT} x_1^2 \text{ \& } \ln \gamma_1^\infty = \ln \gamma_2^\infty = \frac{A}{RT}$$

$$\text{We know } \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{p,x} = \frac{-\bar{h}_i^E}{RT^2} \text{ \& } h^E = \sum_{i=1}^{NC} x_i \bar{h}_i^E$$

$$\Rightarrow \frac{h^E}{RT^2} = x_1 \frac{-\bar{h}_1^E}{RT^2} + x_2 \frac{-\bar{h}_2^E}{RT^2} = x \left(\frac{10x^2}{t^2} + \frac{10x^2}{t^2} \right) = \frac{20x^3}{t^2}$$

$$\Rightarrow h^E = \frac{20RT^2 x^3}{t^2} = \frac{20 \times 8.31439 (60 + 273.15)^2 \times 0.5^3}{60^2} \Rightarrow h^E = 640.8369357 \frac{J}{mol}$$

۱۱- به علت خطر آتشگیری، مقادیر زیاد مایعات آتشگیر اغلب در تانکهای واقع در محوطه باز نگهداری می‌شوند. مخلوطی از n -هگزان و نیترواتان را در نظر بگیرید که در یک کارخانه تولید مواد شیمیایی در تانکر ذخیره شده‌اند. مواد ذخیره شده در تانک باید بصورت تک فاز باشند زیرا در صورت جداسدن آنها و تشکیل دو فاز، در هنگام استفاده از آنها در کارخانه باید مجدداً آنها را مخلوط کنیم تا ترکیب درصد اولیه و مطلوب را بدست آوریم. با توجه به آب و هوای منطقه کمترین دما ممکن حدود

-45°C تخمین زده می‌شود. آیا ممکن است مخلوطی با مولهای برابر از این دو ماده در این دما تشکیل دو فاز دهد؟ برای پاسخ دادن به این سوال از معادله *UNIQUAC* استفاده کنید. در صورت نیاز از روشهای ترسیمی نیز می‌توانید استفاده کنید. پارامترهای *UNIQUAC* عبارتند از:

	r	q
<i>n</i> -Hexane (1)	4.5	3.86
Nitroethane (2)	2.68	2.41
	$a_{12}=231\text{ K}$	$a_{21}=-5.86\text{ K}$

(حل)

$$\begin{aligned}
 \frac{g^E}{RT} &= \frac{g_c^E}{RT} + \frac{g_R^E}{RT} \Rightarrow \frac{\partial^2 g^E}{\partial x_1^2} = \frac{\partial^2 g_c^E}{\partial x_1^2} = \frac{\partial^2 g_R^E}{\partial x_1^2} \\
 \frac{g_c^E}{RT} &= x_1 \ln \frac{\Phi_1^*}{x_1} + x_2 \ln \frac{\Phi_2^*}{x_2} + \frac{Z}{2} (q_1 x_1 \ln \frac{\theta_2}{\Phi_2^*} + q_2 x_2 \ln \frac{\theta_1}{\Phi_1^*}) \Rightarrow \\
 \frac{g_c^E}{RT} &= x_1 \ln \frac{r_1}{r_1 x_1 + r_2 x_2} + x_2 \ln \frac{r_2}{x_1 r_1 + x_2 r_2} + \frac{Z}{2} (q_1 x_1 \ln \frac{q_1 (x_1 r_1 + x_2 r_2)}{r_1 (x_1 q_1 + x_2 q_2)} + q_2 x_2 \ln \frac{q_2 (x_1 r_1 + x_2 r_2)}{r_2 (x_1 q_1 + x_2 q_2)}) \\
 \Rightarrow \frac{1}{RT} \frac{\partial g_c^E}{\partial x_1} &= \ln \frac{r_1}{r_1 x_1 + x_2 r_2} + \frac{x_1 (r_2 - r_1)}{x_1 r_1 + x_2 r_2} - \ln \frac{r_2}{x_1 r_1 + x_2 r_2} + \frac{x_1 (r_2 - r_1)}{x_1 r_1 + x_2 r_2} \dots \\
 &\dots + \frac{Z q_1}{2} \ln \frac{q_1 (x_1 r_1 + x_2 r_2)}{r_1 (x_1 q_1 + x_2 q_2)} + \frac{Z q_1 x_1 (q_2 r_1 - r_2 q_1)}{2 (x_1 r_1 + x_2 r_2) (x_1 q_1 + x_2 q_2)} - \dots \\
 &\dots - \frac{Z q_2}{2} \ln \frac{q_2 (x_1 r_1 + x_2 r_2)}{r_2 (x_1 q_1 + x_2 q_2)} + \frac{Z q_2 x_2 (q_2 r_1 - r_2 q_1)}{2 (x_1 r_1 + x_2 r_2) (x_1 q_1 + x_2 q_2)} \\
 \Rightarrow \frac{1}{RT} \frac{\partial g_c^E}{\partial x_1} &= \ln \left(\frac{r_1}{r_2} \right) + \frac{r_2 - r_1}{x_1 r_1 + x_2 r_2} + \frac{Z (q_2 r_1 - r_2 q_1)}{2 (x_1 r_1 + x_2 r_2)} + \dots \\
 &\dots - \frac{Z q_1}{2} \ln \frac{q_1 (x_1 r_1 + x_2 r_2)}{r_1 (x_1 q_1 + x_2 q_2)} - \frac{Z q_2}{2} \ln \frac{q_2 (x_1 r_1 + x_2 r_2)}{r_2 (x_1 q_1 + x_2 q_2)} \\
 \Rightarrow \frac{1}{RT} \frac{\partial^2 g_c^E}{\partial x_1^2} &= \frac{(r_2 - r_1)^2}{(x_1 r_1 + x_2 r_2)^2} + \frac{Z (q_2 r_1 - r_2 q_1) (r_1 - r_2)}{2 (x_1 r_1 + x_2 r_2)^2} + \frac{Z q_1 (q_2 r_1 - r_2 q_1)}{2 (x_1 r_1 + x_2 r_2) (x_1 q_1 + x_2 q_2)} \dots \\
 &\dots + \frac{Z q_1 (q_2 r_1 - r_2 q_1)}{2 (x_1 r_1 + x_2 r_2) (x_1 q_1 + x_2 q_2)} \\
 \Rightarrow \left(\frac{\partial^2 g_c^E}{\partial x_1^2} \right) \Big|_{x_1=x_2=0.5} &= 0.9324102756 RT \\
 \frac{g_R^E}{RT} &= -q_1 x_1 \ln(\theta'_1 + \theta'_2 \tau_{21}) - q_2 x_2 \ln(\theta'_2 + \theta'_1 \tau_{12})
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\Rightarrow \frac{g_R^E}{RT} &= -q_1 x_1 \ln\left(\frac{x_1 q_1 + \tau_{21} x_2 q_2}{x_1 q_1 + x_2 q_2}\right) - q_2 x_2 \ln\left(\frac{x_2 q_2 + \tau_{12} x_1 q_1}{x_1 q_1 + x_2 q_2}\right) \\
\Rightarrow \frac{1}{RT} \frac{\partial g_R^E}{\partial x_1} &= -q_1 \ln\left(\frac{x_1 q_1 + \tau_{21} x_2 q_2}{x_1 q_1 + x_2 q_2}\right) - \frac{q_1^2 q_2 x_1 (1 - \tau_{21})}{(x_1 q_1 + x_2 q_2)(x_1 q_1 + \tau_{21} x_2 q_2)} \dots \\
&\dots + q_2 \ln\left(\frac{x_2 q_2 + \tau_{12} x_1 q_1}{x_1 q_1 + x_2 q_2}\right) - \frac{q_2^2 q_1 x_2 (\tau_{12} - 1)}{(x_1 q_1 + x_2 q_2)(x_2 q_2 + \tau_{12} x_1 q_1)} \\
\Rightarrow \frac{1}{RT} \frac{\partial^2 g_R^E}{\partial x_1^2} &= \frac{-q_1^2 q_2 (1 - \tau_{21})}{(x_1 q_1 + \tau_{21} x_2 q_2)(x_1 q_1 + x_2 q_2)} + \frac{q_1^2 q_2 x_2 (\tau_{12} - 1)}{(x_2 q_2 + \tau_{12} x_1 q_1)(x_1 q_1 + x_2 q_2)} \dots \\
&\dots - \frac{q_1^2 q_2 (1 - \tau_{21}) [q_2 (x_1 q_1 + \tau_{21} x_2 q_2) - x_1 (x_1 q_1 + x_2 q_2) (q_1 - \tau_{21} q_2)]}{(x_1 q_1 + x_2 q_2)^2 (x_1 q_1 + \tau_{21} x_2 q_2)^2} \dots \\
&\dots + \frac{q_2^2 q_1 (\tau_{12} - 1) [q_1 (x_2 q_2 + \tau_{12} x_1 q_1) + x_2 (x_1 q_1 + x_2 q_2) (-q_2 + \tau_{12} q_1)]}{(x_1 q_1 + x_2 q_2)^2 (x_2 q_2 + \tau_{12} x_1 q_1)^2}
\end{aligned}$$

$$\tau_{12} = \exp\left(-\frac{a_{12}}{T}\right) = \exp\left(\frac{-231}{233.15}\right) \Rightarrow \tau_{12} = 0.3712875427$$

$$\tau_{21} = \exp\left(-\frac{a_{21}}{T}\right) = \exp\left(\frac{5.86}{233.15}\right) \Rightarrow \tau_{21} = 1.025452557$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial^2 g_R^E}{\partial x_1^2}\right)_{x_1=x_2=0.5} = -2.922381673 RT$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial^2 g_R^E}{\partial x_1^2}\right)_{x_1=x_2=0.5} = -1.989971397 RT$$

$$\left(\frac{\partial^2 g_R^E}{\partial x_1^2}\right) + RT\left(\frac{1}{x_1} + \frac{1}{x_2}\right) \geq 0 \quad \text{شرط پایداری:}$$

$$\Rightarrow -1.989971397 RT + 4RT = 2.01RT \geq 0$$

چون شرط برقرار است، سیستم پایدار می باشد.

۱۳- در دمای $300 K$ تعدادی داده آزمایشگاهی برای محلولهای رقیق مایع از اجزاء 1 و 2 موجود است. وقتی محلول از جزء (1) رقیق است، ثابت هنری برابر است با $H_{1,2}=2 \text{ bar}$. زمانی که محلول از جزء 2 رقیق است ضریب هنری برابر است با $H_{2,1}=2 \text{ bar}$. ترکیب درصد فاز بخاری را که در تعادل با مخلوط مایع در مولهای برابر $2,1$ قرار دارد، در دمای $300 K$ پیدا کنید. فاز بخار را ایده آل فرض کنید. در $300 K$ فشار بخار اجزاء خالص عبارتست از:

	Vapor pressure (bar)
Pure liq. 1	1.07
Pure liq. 2	1.33

(حل)

می دانیم:

$$\lim \gamma_2 = \frac{H_{2,1}}{f_{pure,2}}$$

چون فاز بخار ایده آل است، می توان فوگاسیته اجزاء خالص را با فشار اشباع شان برابر گرفت:

$$\Rightarrow \gamma_2^\infty = \frac{H_{2,1}}{p_2^s} \quad \& \quad \gamma_1^\infty = \frac{H_{1,2}}{p_1^{sat}}$$

$$\Rightarrow \gamma_2^\infty = \frac{1.6}{1.33} = 1.203007519 \quad \& \quad \gamma_1^\infty = \frac{2}{1.07} \Rightarrow \gamma_1^\infty = 1.869158879$$

فرض می کنیم:

$$RT \ln \gamma_1 = (A + 3B)x_2^2 - 4Bx_2^3 \quad \& \quad RT \ln \gamma_2 = (A - 3B)x_1^2 + 4Bx_1^3$$

زیرا از آنجائیکه $\gamma_1^\infty \neq \gamma_2^\infty \neq \exp(\frac{A}{RT})$ نمی توانیم معادله مارگولز دو پارامتری را در این حالت در نظر بگیریم. زیرا در معادله مارگولز دو پارامتری، ضریب فعالیت اجزاء در حالت رقت بینهایت با هم برابر است.

$$RT \ln \gamma_1 = (A + 3B)x_2^2 - 4Bx_2^3 \Rightarrow \gamma_1^\infty = \exp(\frac{A-B}{RT}) = 1.869158879$$

$$RT \ln \gamma_2 = (A - 3B)x_1^2 + 4Bx_1^3 \Rightarrow \gamma_2^\infty = \exp(\frac{A+B}{RT}) = 1.203007519$$

$$\Rightarrow A = 0.4051566096RT \quad \& \quad B = -0.2203319225RT$$

$$\Rightarrow \ln \gamma_1 = -0.2558391579x_2^2 - 0.88132769x_2^3 \xrightarrow{x_2=0.5} \gamma_1 = 1.04729031$$

$$\ln \gamma_2 = 1.66152377x_1^2 - 0.88132769x_1^3 \xrightarrow{x_1=0.5} \gamma_2 = 1.169261243$$

$$P = x_1\gamma_1p_1^s + x_2\gamma_2p_2^s = x(\gamma_1p_1^s + \gamma_2p_2^s) \Rightarrow P = 1.337859043 \text{ bar}$$

$$x_1\gamma_1p_1^s = Py_1 \Rightarrow 0.5 \times 1.04729031 \times 1.07 = 1.337859043 \times y_1 \Rightarrow y_1 = 0.418803699$$

۱۴- مخلوطی مایع از سه جزء 1 و 2 و 3 داریم که کسر مولی آنها برابر $\frac{1}{3}$ است. فشار بخار اجزاء خالص در 300 K عبارتست از (kPa) : $P_3^s = 53.3$, $P_2^s = 40$, $P_1^s = 53.3$. ترکیب درصد فاز بخار در تعادل با این مخلوط مایع را تخمین بزنید. داده های دو تایی زیر موجودند:

$$\text{برای گونه 1-2: } \gamma_1^\infty = 1.3 \quad 320 \text{ K}$$

برای گونه 1-3: در 300 K و فشار 60 kPa مخلوط با مولهای برابر حاوی اجزای 1 و 3 تشکیل آزنوتروپ می دهند.

برای گونه 2-3: مخلوط با مولهای برابر از این دو جزء در 270 K دارای T^c بالایی (upper consolute) می باشد.

حل) فرض می کنیم:

$$g^E = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{NC} \sum_{j=1}^{NC} A_{ij} x_i x_j \quad \& \quad A_{ii} = A_{jj} = 0$$

به عبارت دیگر:

$$g^E = g_{12}^E + g_{13}^E + g_{23}^E = A_{12} x_1 x_2 + A_{13} x_1 x_3 + A_{23} x_2 x_3$$

$$a) 1-2 \text{ binary} : \gamma_1^\infty (\text{infinite dilution}) = 1.3 \text{ at } T = 320 \text{ K}$$

$$g_{12}^E = A_{12} x_1 x_2 \Rightarrow RT \ln \gamma_1 = A_{12} x_2^2 \Rightarrow \ln \gamma_1^\infty = \frac{A_{12}}{RT} \Rightarrow \ln 1.3 = \frac{A_{12}}{320R}$$

$$\Rightarrow A_{12} = 320R \ln 1.3 \Rightarrow A_{12} = 83.95656463R$$

$$b) 1-3 \text{ binary} : \text{has an azeotrope at } T = 300 \text{ K} \& P = 60 \text{ kPa} \& x_1 = x_3 = 0.5$$

$$P = \gamma_1 p_1^s \Rightarrow \ln P = \ln \gamma_1 + \ln p_1^s \Rightarrow \ln 60 - \ln 53.3 = \frac{A_{13}}{RT} x_3^2$$

$$\Rightarrow 300R \ln \frac{60}{53.3} = A_{13} \times 0.5^2 \Rightarrow A_{13} = 142.0898772R$$

$$c) 2-3 \text{ binary} : \text{has an upper consolute temperature} = 270 \text{ K at } x_3 = x_2 = 0.5$$

$$T^c = \frac{A}{2R} \Rightarrow A_{23} = 540R$$

می دانیم:

$$RT \ln \gamma_1 = A_{12} x_2^2 + A_{13} x_3^2 + (A_{12} + A_{13} - A_{23}) x_2 x_3$$

$$RT \ln \gamma_2 = A_{12} x_2^2 + A_{23} x_3^2 + (A_{12} + A_{23} - A_{13}) x_1 x_3$$

$$RT \ln \gamma_3 = A_{13} x_2^2 + A_{23} x_3^2 + (A_{13} + A_{23} - A_{12}) x_1 x_2$$

$$\Rightarrow \begin{cases} \ln \gamma_1 = 0.2798552155 x_2^2 + 0.473632924 x_3^2 - 1.046511861 x_1 x_3 \\ \ln \gamma_2 = 0.2798552155 x_1^2 + 1.8 x_3^2 - 1.606222292 x_1 x_3 \\ \ln \gamma_3 = 0.473632924 x_1^2 + 1.8 x_3^2 - 1.993777709 x_1 x_2 \end{cases}$$

با فرض ایده آل بودن فاز بخار:

$$\Rightarrow p_i^s \gamma_i x_i = y_i P$$

$$p_1^s \gamma_1 x_1 = y_1 P \Rightarrow P = x_1 \gamma_1 p_1^s + x_2 \gamma_2 p_2^s + x_3 \gamma_3 p_3^s$$

$$\Rightarrow P = \frac{1}{3} (53.3 \gamma_1 + 40 \gamma_2 + 53.3 \gamma_3) \Rightarrow P = 65.82465203 \text{ kPa}$$

$$\gamma_1 = 0.9679661211 \& \gamma_2 = 1.506161208 \& \gamma_3 = 1.60665879$$

$$y_1 = \frac{\gamma_1 x_1 p_1^s}{P} \Rightarrow y_1 = 0.2612627775 \& y_2 = \frac{\gamma_2 x_2 p_2^s}{P} \Rightarrow y_2 = 0.350855389$$

۱۵- در $25^\circ C$ مخلوط مایع از اجزاء غیرقطبی 1 و 2 را در نظر بگیرید. داده‌ها برای نواحی رقت بینهایت این مخلوط نشان می‌دهند که: $\gamma_1^\infty = 4.3, \gamma_2^\infty = 4.3$. آیا دو مایع 1 و 2 در دمای $25^\circ C$ در تمام محدوده غلظت امتزاج پذیرند یا خیر؟

حل) از آنجائیکه $\gamma_1^\infty \neq \gamma_2^\infty \neq \exp(\frac{A}{RT})$ نمی‌توانیم معادله مارگولز دو پارامتری را در این حالت در نظر بگیریم.

$$RT \ln \gamma_1 = (A + 3B)x_2^2 - 4Bx_2^3 \Rightarrow \gamma_1^\infty = \exp(\frac{A-B}{RT}) = 9.3$$

$$RT \ln \gamma_2 = (A - 3B)x_1^2 + 4Bx_1^3 \Rightarrow \gamma_2^\infty = \exp(\frac{A+B}{RT}) = 4.7$$

$$\Rightarrow A = 1.888788455RT \quad \& \quad B = -0.341225945RT$$

$$g^E = x_1x_2(A + Bx_1 - Bx_2) \Rightarrow g^E = Ax_1x_2 + Bx_1x_1^2 - Bx_1x_2^2$$

$$\Rightarrow \frac{\partial g^E}{\partial x_1} = Ax_2 - Ax_1 + 2Bx_1x_2 - Bx_1^2 - Bx_2^2 + 2Bx_1x_2$$

$$\Rightarrow \frac{\partial^2 g^E}{\partial x_1^2} = -A - A + 2Bx_2 - 2Bx_1 - 2Bx_1 + 2Bx_2 + 2Bx_2 - 2Bx_1$$

$$\Rightarrow \frac{\partial^2 g^E}{\partial x_1^2} = -2A - 6Bx_1 + 6Bx_2 = 6B - 2A - 12Bx_1$$

شرط پایداری را بررسی می‌کنیم:

$$(\frac{\partial^2 g^E}{\partial x_1^2})_{T,p} + RT(\frac{1}{x_1} + \frac{1}{x_2}) \geq 0$$

$$\Rightarrow -5.82493258 + 4.09471134 + \frac{1}{x_1(1-x_1)} \geq 0$$

$$At \ x_1=0.36 \Rightarrow -1.055871984E-2 < 0 \Rightarrow$$

شرط پایداری برقرار است.

$$\ln a_1 = \frac{A-3B}{RT}x_2^2 - \frac{4B}{RT}x_2^3 + \ln x_1$$

$$I. (\frac{\partial \ln a_1}{\partial x_1})_{T,p} = -2x_2(\frac{A-3B}{RT}) + \frac{12B}{RT}x_2^2 + \frac{1}{x_1} = 0$$

$$II. (\frac{\partial^2 \ln a_1}{\partial x_1^2})_{T,p} = \frac{2(A-3B)}{RT} - \frac{24Bx_2}{RT} - \frac{1}{x_1^2} = 0$$

$$\frac{(I)}{(II)} \Rightarrow \frac{-2(A-3B)+12Bx_2}{2(A-3B)-24Bx_2} = \frac{-x_1}{x_2} \Rightarrow \frac{(A-3B)-6B(1-x_1)}{(A-3B)-12B(1-x_1)} = \frac{x_1}{1-x_1}$$

$$\Rightarrow (1-x_1)[(A-3B)-6B(1-x_1)] = x_1[(A-3B)-12B(1-x_1)]$$

$$(A-3B)-x_1(A-3B)-6B(1+x_1^2-2x_1) = x_1(A-3B)-12Bx_1+12Bx_1^2$$

$$\Rightarrow A - 3B - 2(A - 3B)x_1 - 6Bx_1^2 + 12Bx_1 = -12Bx_1 + 12Bx_1^2$$

$$\Rightarrow 18Bx_1^2 + (2A - 30B)x_1 + 9B - A = 0$$

ریشه های این معادله درجه دوم مقادیری از x_1 را نشان می دهند که مرز ناپایداری است. اگر این معادله ریشه نداشته باشد، یعنی حالت ناپایداری بوجود نمی آید.

$$A = 1.888788455RT \text{ \& } B = -0.341225945RT \Rightarrow x_1 = 0.437983$$

در این مقدار x_1 ناپایداری شروع می شود.

در روش دیگر می توان براساس شکل (6-29) کتاب نیز ناپایداری را مشاهده کرد.

$$B/A = -0.181 \Rightarrow \max A/RT = 1.83 \langle \frac{A}{RT} = 1.88$$

در نتیجه این مخلوط در تمام محدوده ترکیب در صد پایدار نیست.

۱۶- در مراجع تابع انرژی گیبس اضافی برای سیستم دوتایی شامل A و B از داده های تعادلی مایع-بخار مشخص و بصورت زیر گزارش شده است.

$$@ 30^\circ C : g^E/RT = 0.500x_Ax_B$$

$$@ 50^\circ C : g^E/RT = 0.415x_Ax_B$$

$$@ 70^\circ C : g^E/RT = 0.330x_Ax_B$$

رابطه فشار بخار اجزای A و B از روابط زیر بدست می آید که در آنها T بر حسب K و p^s بر حسب bar است.

$$\ln p_A^s = 11.92 - \frac{4050}{T} \quad \& \quad \ln p_B^s = 12.12 - \frac{4050}{T}$$

با فرضیات مناسب تعیین کنید:

الف) آیا مخلوط در هر یک از دماهای گزارش شده تشکیل آزنوتروپ می دهد یا خیر. در صورت جواب مثبت ترکیب درصد آزنوتروپ را مشخص کنید.

ب) آیا در فشار 760 mmHg سیستم تشکیل آزنوتروپ می دهد یا خیر؟

پ) در مرجعی دیگر انتالپی اختلاط این سیستم در دمای $50^\circ C$ بصورت

$$g^E/RT = \frac{\Delta_{mix}h}{RT} = (1.020 + 0.112x_A)x_B$$

مطابقت دارد یا خیر؟ در صورت جواب منفی شاخصی از عدم تطابق آن ارائه کنید.

(حل)

$$a) p_A^s \gamma_A \big|_{az} = p_B^s \gamma_B \big|_{az} \Rightarrow \frac{p_A^s}{p_B^s} = \frac{\gamma_B}{\gamma_A}$$

$$\Rightarrow \ln p_A^s - \ln p_B^s = \ln \gamma_B - \ln \gamma_A \Rightarrow 11.92 - \frac{4050}{T} - 12.12 + \frac{4050}{T} = A(x_A^2 - x_B^2)$$

$$\Rightarrow -0.2 = A(x_A - x_B)(x_A + x_B) \Rightarrow \frac{-0.2}{A} = 2x_A - 1 \Rightarrow x_A = 0.5 - \frac{0.1}{A}$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{at } T = 30^\circ C, A = 0.5 \Rightarrow x_A = 0.3 \\ \text{at } T = 50^\circ C, A = 0.415 \Rightarrow x_A = 0.2590361446 \\ \text{at } T = 70^\circ C, A = 0.33 \Rightarrow x_A = 0.196969697 \end{array} \right\} x_A \big|_{az} = 0.5 - \frac{0.1}{A}$$

$$b) p = p_A^s \gamma_A \Rightarrow \ln p = \ln p_A^s + \ln \gamma_A \Rightarrow \ln 1 = 11.92 - \frac{4050}{T} + A x_B^2$$

$$\Rightarrow A x_B^2 = \frac{4050}{T} - 11.92 \Rightarrow x_B^2 = \frac{1}{A} \left(\frac{4050}{T} - 11.92 \right)$$

از آنالیز رگلاسیون خطی استفاده می کنیم.

$$A = -4.25E-3T + 1.78839 \quad (T [=] K)$$

$$0 \leq x_B \leq 1 \Rightarrow x_B^2 \leq 1 \Rightarrow \frac{1}{A} \left(\frac{4050}{T} - 11.92 \right) \leq 1$$

$$\Rightarrow \frac{4050}{T} - 11.92 \leq -4.25E-3T + 1.78839$$

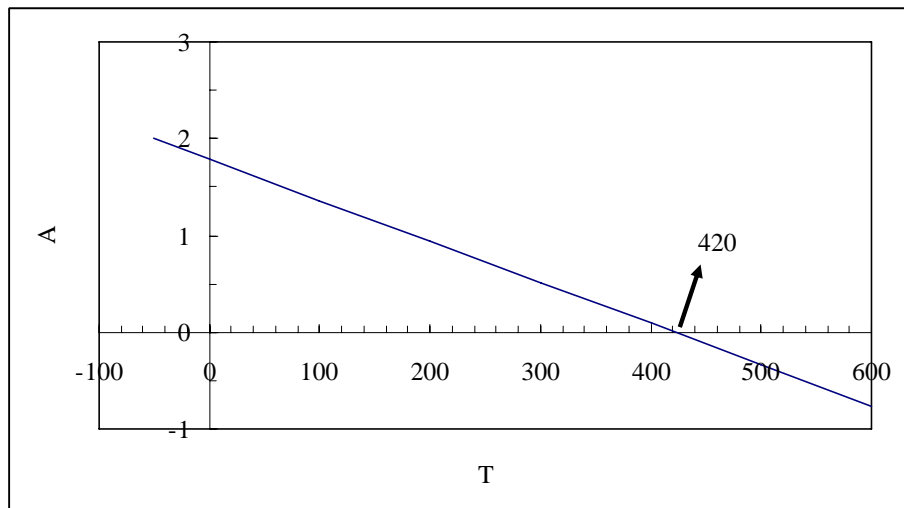
$$\Rightarrow \frac{4.25E-3T^2 - 13.70839T + 4050}{T} \leq 0$$

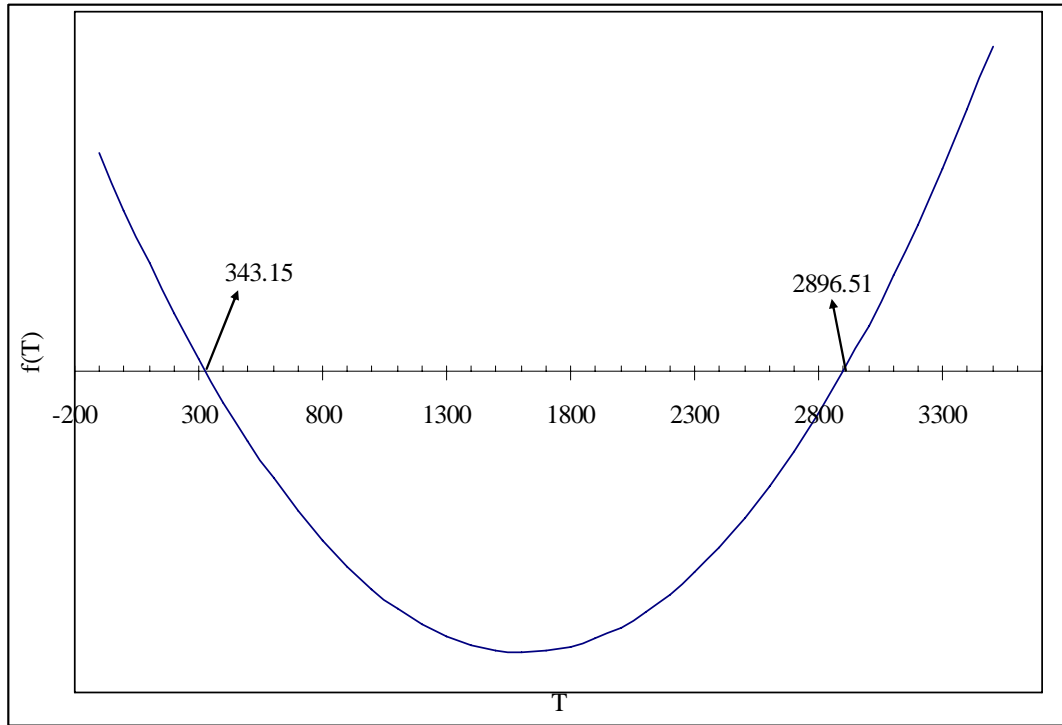
مخرج کسر همواره مثبت است. بنابراین صورت را تعیین علامت می کنیم:

$$\Rightarrow 4.25E-3T^2 - 13.70839T + 4050 \leq 0 \quad (I)$$

$$\Rightarrow T \in [328.997, 2896.51]$$

$$A = -4.25E-3T + 1.78839, \quad T \in [303.15, 343.15]$$





حال با توجه به این دو شکل براحتی می‌توان در مورد وجود یا عدم وجود آزنوتروپ بحث نمود. با توجه به شکل اول در فاصله دمایی $[303.15, 343.15]$ آزنوتروپ نداریم، زیرا نامساوی I را برقرار نمی‌کند.

اما قسمت زیر منحنی که با علامت - مشخص شده، در نامساوی صدق می‌کند و امکان دارد در نگاه اول بگوئیم در این محدوده دمایی آزنوتروپ دارد ولی باید بیشتر دقت کنیم!!!

در این محدوده دمایی با توجه به شکل دوم، A مثبت است پس باید عبارت $\frac{4050}{T} - 11.92$ نیز مثبت

$$\text{باشد، زیرا داریم: } Ax_B^2 = \frac{4050}{T} - 11.92$$

$$\frac{4050}{T} - 11.92 \geq 0 \Rightarrow T \leq \frac{4050}{11.92} \Rightarrow T \leq 339.7651$$

پس بطور کلی در محدوده دمایی: $T \in [328.997, 339.7651]$ آزنوتروپ داریم. فقط در همین محدوده دمایی اطلاعات در مورد A وجود دارد و اگر فرض کنیم خط راست مربوط به A را می‌توان امتداد داد، با محاسبات حدس و خطا به این نتیجه می‌رسیم که در محدوده $T \in [2896.51, +\infty]$ نیز x_B از ۱ کوچکتر می‌شود پس در این محدوده نیز آزنوتروپ داریم.

c)

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T}\right)_{p,x} &= -\frac{\bar{h}_i^E}{RT^2} \Rightarrow \frac{-\bar{h}_A^E}{RT^2} = -4.25E - 3x_B^2 \quad \& \quad \frac{-\bar{h}_B^E}{RT^2} = -4.25E - 3x_A^2 \\
\frac{\bar{h}_A^E}{RT} &= 4.25E - 3Tx_B^2 \quad \& \quad \frac{\bar{h}_B^E}{RT} = 4.25E - 3Tx_A^2 \quad \& \quad \frac{h^E}{RT} = \sum_{i=1}^{NC} x_i \frac{\bar{h}_i^E}{RT} \\
\Rightarrow \frac{h^E}{RT} &= 4.25E - 3Tx_B^2 x_A + 4.25E - 3Tx_A^2 x_B \Rightarrow \frac{h^E}{RT} = 4.25E - 3Tx_A x_B \\
\% ERROR &= \frac{\left(\frac{\Delta h}{RT}\right)_{\text{exp}} - \left(\frac{\Delta h}{RT}\right)_{\text{cal}}}{\left(\frac{\Delta h}{RT}\right)_{\text{ex}}} \times 100 = \frac{4.25E - 3T - 1.02 - 0.112x_A}{4.25E - 3T} \times 100 \\
\Rightarrow \text{at } T = 323.15 &\Rightarrow \% \text{ error} = \frac{0.3533875 - 0.112x_A}{1.3733875} \times 100 \\
0 \leq x_A \leq 1 &\Rightarrow \% 25.73108464 \leq \% error \leq 17.57606648 \\
0 \leq x_A \leq 1 &\Rightarrow \% 17.57606648 \leq \% error \leq 25.73108464
\end{aligned}$$

Chapter 5

Fugacities in Liquid Mixtures: Models and Theories of Solutions

۱- هیدروکربن مایع A در دمای $10^\circ C$ دارای فشار اشباع 13.3 kPa است. دانسیته آن در این دما 0.8 gcm^{-3} و وزن مولکولی آن 160 می باشد. این موارد تمام اطلاعاتی است که در رابطه با A می دانیم. اگر مخلوطی با مولهای برابر از A و دی سولفید کربن در دمای $10^\circ C$ تهیه کنیم، فشار جزئی تعادلی A برابر 8 kPa می گردد. ترکیب درصد فاز بخاری را که در این دما با محلول مایع A در تولوئن در تعادل است، با استفاده از داده های زیر تخمین بزنید.

	Carbon disulfide	Toluene
Solubility parameter @ $25^\circ C \text{ (Jcm}^{-3})^{1/2}$	20.5	18.2
Liquid molar volume @ $25^\circ C \text{ (cm}^3 \text{ mol}^{-1})$	61	107
Saturation pressure @ $10^\circ C \text{ (kPa)}$	1.73	25.5

حل) در ابتدا از اطلاعات محلول A و CS_2 استفاده می کنیم.

$$Py_A \phi_A = x_A \gamma_A f_A^\circ \quad \& \quad f_A^\circ = f_A^{pure} = p_A^S \phi_A^S \exp \int_{p^S}^P \frac{v_A^L}{RT} dp$$

فاز بخار را ایده آل و ضریب Poynting را برابر یک فرض می کنیم:

$$\phi_A \approx \phi_A^S \approx 1$$

$$\Rightarrow Py_A = x_A \gamma_A p_A^S$$

$$RT \ln \gamma_A = v_A \Phi_{CS_2}^2 [\delta_A - \delta_{CS_2}]^2; \quad x_A = x_{CS_2} \Rightarrow \Phi_{CS_2} = \frac{v_{CS_2}}{v_A + v_{CS_2}}$$

$$\Phi_{CS_2} = \frac{61}{61 + \frac{160}{0.8}} = \frac{61}{261}; \quad py_A = x_A \gamma_A p_A^S \Rightarrow 8 = 0.5 \times \gamma_A \times 13.3 \Rightarrow \gamma_A = \frac{16}{13.3}$$

$$8.31439 \times (10 + 273.15) \ln\left(\frac{16}{13.3}\right) = 200 \times \left(\frac{61}{261}\right)^2 \times [\delta_A - 20.5]^2$$

$$\Rightarrow [\delta_A - 20.5]^2 = 39.82889767 \Rightarrow \delta_A = 26.811014 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$$

$$\delta_A = 14.188986 \left(\frac{J}{cm^3}\right)^{1/2}$$

for assume $C_6H_5(CH_3) : B$

$$Py_A = x_A \gamma_A p_A^S \quad \& \quad Py_B = x_B \gamma_B p_B^S \Rightarrow P = x(\gamma_A p_A^S + p_B \gamma_B^S)$$

$$RT \ln \gamma_A = v_A \Phi_B^2 [\delta_A - \delta_B]^2 \Rightarrow 8.31439 \times 283.15 \times \ln \gamma_A = 200 \times \left(\frac{107}{307}\right)^2 [\delta_A - 18.2]^2$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{If } \delta_A = 26.811014 \Rightarrow \gamma_A = 2.149452513 \\ \text{If } \delta_A = 14.188986 \Rightarrow \gamma_A = 1.180606547 \end{array} \right.$$

$$RT \ln \gamma_A = v_B \Phi_A^2 [\delta_A - \delta_B]^2 \Rightarrow 8.31439 \times 283.15 \times \ln \gamma_B = 107 \times \left(\frac{200}{307}\right)^2 [\delta_A - 18.2]^2$$

$$\begin{cases} \text{If } \delta_B = 26.811014 \Rightarrow \gamma_B = 4.179973806 \\ \text{If } \delta_B = 14.188986 \Rightarrow \gamma_B = 1.363879655 \end{cases}$$

$$P = x(\gamma_A p_A^S + \gamma_B p_B^S)$$

$$\begin{cases} \text{If } \delta_A = 26.811014 \Rightarrow p = 0.5(13.3 \times 2.149452513 + 25.5 \times 4.179973806) \\ \Rightarrow p = 67.6 \text{ kPa} \\ \text{If } \delta_A = 14.188986 \Rightarrow p = 0.5(13.3 \times 1.180606547 + 25.5 \times 1.36387655) \\ \Rightarrow p = 25.24049914 \text{ kPa} \end{cases}$$

$$\Rightarrow \delta_A = 14.188986 \left(\frac{J}{cm^3} \right)^{1/2} \quad \& \quad p = 25.24049914 \text{ kPa}$$

$$Py_A = x_A \gamma_A p_A^S \Rightarrow 25.24049914 \times y_A = 0.5 \times 1.180606547 \times 13.3 \Rightarrow y_A = 0.311$$

۳- برای طراحی برج تقطیر از پارامتر $K_i = \frac{y_i}{x_i}$ استفاده می‌کنیم. این پارامتر را برای مخلوط بنزن و نرمال هگزان محاسبه کنید. فشار تا حدی پایین است که می‌توان گاز را ایده‌آل فرض کرد و ضریب *Poynting* را در نظر نگرفت. فشار بخار خالص *n*-هگزان و بنزن در دمای $50^\circ C$ به ترتیب 0.533 و 0.380 bar می‌باشد. داده‌های مورد نیاز در دمای $25^\circ C$ عبارتند از:

	$v^l \text{ (cm}^3 \text{mol}^{-1})$	$\delta \text{ (Jcm}^{-3})^{1/2}$
<i>n</i> -Hexane	132	14.9
<i>Benzene</i>	89	18.8

(حل)

$$Py_A = x_A \gamma_A p_A^S \Rightarrow \frac{y_A}{x_A} = \frac{\gamma_A p_A^S}{P} \Rightarrow K_A = \frac{\gamma_A p_A^S}{P} \Rightarrow$$

$$RT \ln \gamma_A = v_A \Phi_B^2 [\delta_A - \delta_B]^2$$

$$\Rightarrow 8.31439 \times 323.15 \times \ln \gamma_A = 132 \times \left(\frac{0.7 \times 89}{0.7 \times 89 + 0.3 \times 132} \right)^2 \times [18.8 - 14.9]^2$$

$$\Rightarrow \gamma_A = 1.32222553; \quad RT \ln \gamma_B = v_B \Phi_A^2 [\delta_A - \delta_B]^2 \Rightarrow \gamma_B = 1.079059513$$

$$P = x_A \gamma_A p_A^S + x_B \gamma_B p_B^S$$

$$\Rightarrow P = 0.3 \times 1.322 \times 0.533 + 0.7 \times 1.079059513 \times 0.38 \Rightarrow P = 0.4984536927 \text{ bar}$$

$$K_A = \frac{1.322 \times 0.533}{0.49845} \Rightarrow K_A = 1.413864954$$

$$K_B = \frac{1.079059513 \times 0.38}{0.49845} \Rightarrow K_B = 0.8226293053$$

۵- دو مایع A و B در هنگام مخلوط شدن در دمای 300 K تشکیل آزنوتروپ می‌دهند ($x_A=0.5$). این دو ماده را می‌خواهیم از طریق تقطیر جدا کنیم. به منظور شکستن آزنوتروپ پیشنهاد شده که ماده سوم C را به سیستم اضافه کنیم. فراریت نسبی A نسبت به B را در دمای 300 K محاسبه کنید زمانیکه مخلوط شامل 60% ماده C، 20% ماده A و 20% ماده B می‌باشد. گاز ایده‌آل است. فرض کنید مواد غیرقطبی هستند که با یکدیگر واکنش نمی‌دهند. داده‌های زیر در 300 K موجودند.

	A	B	C
Liquid molar volume ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)	100	100	100
Solubility parameter ($\text{Jcm}^{-3})^{1/2}$	14.3	16.4	18.4

(حل)

$$Py_A = x_A \gamma_A p_A^S (@ \text{ azeotrope : } y = x) \Rightarrow P = \gamma_A p_A^S = \gamma_B p_B^S \Rightarrow \frac{\gamma_A}{\gamma_B} = \frac{p_B^S}{p_A^S}$$

$$RT \ln \gamma_A = v_A \Phi_B^2 [\delta_A - \delta_B]^2 \text{ \& } RT \ln \gamma_B = v_B \Phi_A^2 [\delta_A - \delta_B]^2$$

$$8.31439 \times 300 \times \ln \gamma_A = 100 \left(\frac{100}{100+100} \right)^2 \times (16.4 - 14.3)^2 \Rightarrow \gamma_A = 1.04519187$$

$$8.31439 \times 300 \times \ln \gamma_B = 100 \left(\frac{100}{100+100} \right)^2 \times (16.4 - 14.3)^2 \Rightarrow \gamma_A = 1.04519187$$

$$\gamma_A = \gamma_B \Rightarrow p_A^S = p_B^S$$

$$\begin{cases} Py_A = x_A \gamma_A p_A^S & RT \ln \gamma_A = v_A [\delta_A - \bar{\delta}]^2 \\ Py_B = x_B \gamma_B p_B^S & \bar{\delta} = \Phi_A \delta_A + \Phi_B \delta_B + \Phi_C \delta_C \\ Py_C = x_C \gamma_C p_C^S & (v_A = v_B = v_C) \Rightarrow \bar{\delta} = x_A \delta_A + x_B \delta_B + x_C \delta_C \end{cases}$$

$$\Rightarrow \bar{\delta} = 0.2 \times 14.3 + 0.2 \times 16.4 + 0.6 \times 18.4 \Rightarrow \bar{\delta} = 17.18 (\text{J} / \text{cm}^3)^{1/2}$$

$$RT \ln \gamma_A = 100(14.3 - 17.18)^2 \Rightarrow \gamma_A = 1.394494399$$

$$RT \ln \gamma_B = 100(14.3 - 17.18)^2 \Rightarrow \gamma_B = 1.024691351$$

$$\alpha_{AB} = \frac{y_A}{y_B} \times \frac{x_B}{x_A}$$

$$Py_A = x_A \gamma_A p_A^S \text{ \& } Py_B = x_B \gamma_B p_B^S \text{ \& } p_A^S = p_B^S \Rightarrow \frac{y_A}{y_B} = \frac{x_A}{x_B} \times \frac{\gamma_A}{\gamma_B}$$

$$\Rightarrow \frac{y_A}{y_B} \times \frac{x_B}{x_A} = \frac{\gamma_A}{\gamma_B} \Rightarrow \alpha_{AB} = \frac{\gamma_A}{\gamma_B} \Rightarrow \alpha_{AB} = 1.360892134$$

۶- مخلوط مایعی شامل دو جزء غیرقطبی I و 2 داریم. می‌خواهیم این اجزا را توسط فرایند تقطیر از یکدیگر جدا کنیم. برای امکان‌سنجی این فرایند لازم است وجود آزنوتروپ بررسی شود. فشار بخار

اجزاء خالص عبارتند از: $p_1^s = 53.3$ & $p_2^s = 80 \text{ kPa}$. حجم مولی هر دو جزء $160 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ می باشد. پارامتر حلالیت برای این دو جزء عبارتست از: $\delta_1 = 14.3$ & $\delta_2 = 17.4$ (Jcm^{-3})^{1/2}. آیا مخلوط در دمای 300 K دارای آزنوتروپ است؟ در صورت جواب مثبت ترکیب درصد آن چیست؟ فاز بخار را ایده آل فرض کنید.

(حل)

@ azeotrope: $\gamma_A/\gamma_B = p_B^s/p_A^s$

$$RT \ln \gamma_B = v_B \Phi_A^2 [\delta_A - \delta_B]^2 \text{ \& } RT \ln \gamma_A = v_A \Phi_B^2 [\delta_A - \delta_B]^2 \text{ \& } v_A = v_B$$

$$\Rightarrow \Phi_A = x_A \text{ \& } \Phi_B = x_B$$

$$\Rightarrow 8.31439 \times 300 \times \ln \gamma_A = 160 \times x_B^2 (14.3 - 17.4)^2 \Rightarrow \ln \gamma_A = 0.6164412944 x_B^2$$

$$\Rightarrow 8.31439 \times 300 \times \ln \gamma_B = 160 \times x_A^2 (14.3 - 17.4)^2 \Rightarrow \ln \gamma_B = 0.6164412944 x_A^2$$

$$\frac{\gamma_A}{\gamma_B} = \frac{\exp(0.6164412944 x_B^2)}{\exp(0.6164412944 x_A^2)} = \exp[0.6164412944 (x_B^2 - x_A^2)]$$

$$= \exp[0.6164412944 (x_B - x_A)(x_B + x_A)] = \exp[0.6164412944 (2x_B - 1)]$$

$$\Rightarrow \exp[0.6164412944 (2x_B - 1)] = \frac{80}{53.3} \Rightarrow x_B = 0.82938 \Rightarrow x_A = x_1 = 0.171$$

۷- در 300 K مخلوط مایع A و B دارای فشار کل 0.667 bar است. این مواد غیرقطبی بوده و حجم مولی برابر دارند. فشار بخار خالص این اجزاء عبارتست از: $p_A^s = 0.427$ & $p_B^s = 0.493 \text{ bar}$. اگر مخلوطی با مولهای برابر از این دو ماده را سرد کنیم، دو فاز مایع به وجود می آید. تخمینی از T^c بحرانی ارائه دهید که در آن امتزاج ناپذیری نسبی شروع می شود. روش محاسبات خود را توضیح دهید.

(حل)

$$P \phi_A y_A = x_A \gamma_A p_A^s \phi_A^s \exp \int_{p_A^s}^P \frac{v_A^L}{RT} dp \text{ \& } P \phi_B y_B = x_B \gamma_B p_B^s \phi_B^s \exp \int_{p_B^s}^P \frac{v_B^L}{RT} dp$$

فاز گاز را ایده آل و ضریب فوگاسیته اشباع و ضریب *poynting* را برابر یک فرض می کنیم

$$(\phi_A \approx \phi_B \approx \phi_A^s \approx 1)$$

$$\exp \int_{p_A^s}^P \frac{v_A^L}{RT} dp \approx \exp \int_{p_B^s}^P \frac{v_B^L}{RT} dp \approx 1$$

$$\Rightarrow P y_A = \gamma_A x_A p_A^s \text{ \& } P y_B = \gamma_B x_B p_B^s \Rightarrow P = x_A \gamma_A p_A^s + x_B \gamma_B p_B^s$$

$$\text{assume } \ln \gamma_A = \frac{A}{RT} x_B^2 \text{ \& } \ln \gamma_B = \frac{A}{RT} x_A^2$$

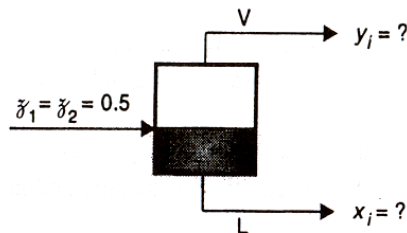
می دانیم: $x_A = x_B = 0.5$

$$\Rightarrow P = x \times \exp\left(\frac{A}{RT} \times x^2\right) [p_s^A + p_s^B] \Rightarrow 0.667 = 0.5 \times \exp\left(\frac{A}{RT} \times 0.5^2\right) (0.427 + 0.493)$$

$$\Rightarrow \frac{A}{RT} = 1.486254226$$

$$T^C = \frac{A}{2R} = \frac{1.486254226 \times 380 \times R}{2R} \Rightarrow T^C = 282.4 \text{ K}$$

۸- مخلوط مایع با مولهای برابر از بنزن و n -بوتان وارد یک فلش درام می‌شود که در دمای 50°C و فشار 1 bar کار می‌کند.



ترکیب درصد دو جریان خروجی از این درام را پیدا کنید. فرض کنید مدل *Schatard-Hildebrand* برای فاز مایع صادق است. داده‌های مورد نیاز عبارتند از:

	Liquid density (gcm^{-3})	Solubility parameter (Jcm^{-3}) ^{1/2}	Vapor pressure (torr)
<i>Benzene</i>	0.845	18.8	280
<i>n-Butane</i>	0.548	13.9	3620

(حل)

$$M_{C_4H_{10}} = 58 \text{ \& } M_{C_6H_6} = 78 \text{ g/mol} \quad A : \text{Benzen} \text{ \& } B : n - \text{Butane}$$

$$v_A = \frac{78}{0.845} \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \text{ \& } v_B = \frac{58}{0.548} \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$$

$$RT \ln \gamma_A = v_A \Phi_B^2 [\delta_A - \delta_B]^2$$

$$\Rightarrow 8.3144 \times (50 + 273.15) \times \ln \gamma_A = \frac{78}{0.845} \left[\frac{(1 - x_A) \times \frac{58}{0.548}}{x_A \times \frac{78}{0.845} + (1 - x_A) \times \frac{58}{0.548}} \right]^2 (18.8 - 13.9)^2$$

$$\Rightarrow \ln \gamma_A = \left[\frac{96.12689732(1 - x_A)}{-13.53172375x_A + 105.8394161} \right]^2$$

$$8.3144 \times (50 + 273.15) \times \ln \gamma_B = \frac{58}{0.548} \left[\frac{\frac{78}{0.845} \times x_A}{x_A \times \frac{78}{0.845} + (1 - x_A) \times \frac{58}{0.548}} \right]^2 (18.8 - 13.9)^2$$

$$\Rightarrow \ln \gamma_B = \left[\frac{89.77184566x_A}{-13.53172375x_A + 105.8394161} \right]^2$$

$$K_A = \frac{p_A^s}{p} \times \gamma_A \Rightarrow K_A = \frac{280 \times 1.33 \times 10^2}{1 \times 10^5} \times \exp \left[\frac{96.12689732(1 - x_A)}{-13.53172375x_A + 105.8394161} \right]^2$$

$$K_B = \frac{p_B^s}{p} \times \gamma_B \Rightarrow K_B = \frac{3620 \times 1.33 \times 10^2}{1 \times 10^5} \times \exp \left[\frac{89.77184566x_A}{-13.53172375x_A + 105.8394161} \right]^2$$

$$FZ_A = y_A V + x_A L \Rightarrow Z_A = y_A \left(\frac{V}{F} \right) + x_A \left(1 - \frac{V}{F} \right) \& Z_B = y_B \left(\frac{V}{F} \right) + x_B \left(1 - \frac{V}{F} \right)$$

$$\Rightarrow Z_A = K_A x_A \left(\frac{V}{F} \right) + x_A \left(1 - \frac{V}{F} \right) \quad \& \quad Z_B = K_B x_B \left(\frac{V}{F} \right) + x_B \left(1 - \frac{V}{F} \right)$$

$$Z_A = K_A x_A \left(\frac{V}{F} \right) + x_A - x_A \left(\frac{V}{F} \right) \Rightarrow \frac{V}{F} = \frac{Z_A - x_A}{K_A x_A - 1}$$

$$Z_B = K_B x_B \times \frac{Z_A - x_A}{K_A x_A - 1} + x_B \left[1 - \frac{Z_A - x_A}{K_A x_A - 1} \right]$$

$$\Rightarrow Z_B = K_B (1 - x_A) \times \frac{Z_A - x_A}{K_A x_A - 1} + (1 - x_A) \left[\frac{K_A x_A - 1 - Z_A + x_A}{K_A x_A - 1} \right]$$

$$Z_B = Z_A = 0.5$$

K_A و K_B را در بالا به صورت توابعی از x_A بدست آوردیم. با جاگذاری مقادیر در دو رابطه قبل و از

روش حدس و خطا بدست می آوریم:

$$\Rightarrow x_A = 0.9336626689 \Rightarrow K_A = 0.3741472323 \Rightarrow y_A = 0.3493273035$$

Chapter 6

Solubilities of Gases in Liquids

۱- در مخلوط هیدروکربنی با ترکیب درصد 20% بنزن، 60% متازایلن و 20% نرمال هگزان را در 366 K و 13.8 bar محاسبه کنید. از رابطه Shair استفاده کنید.

(حل)

اطلاعات زیر با استفاده از شکل (8-2) و جدول (8-6) بدست می آید:

$$\begin{array}{lll} \text{benzene} \begin{cases} \delta = 18.8 \left(\frac{J}{cm^3} \right)^{1/2} \\ v = 89 cm^3/mol \end{cases} & n\text{-hexane} \begin{cases} \delta = 14.9 \left(\frac{J}{cm^3} \right)^{1/2} \\ v = 132 cm^3/mol \end{cases} & m\text{-xylene} \begin{cases} \delta = 17.6 \left(\frac{J}{cm^3} \right)^{1/2} \\ v = 125 cm^3/mol \end{cases} \end{array}$$

$$\text{methane} \begin{cases} \delta = 11.6 \left(\frac{J}{cm^3} \right)^{1/2} \\ v = 52 cm^3/mol \\ T_C = 190.6^\circ K \end{cases} \quad \begin{array}{l} P_C = 46 bar \\ w = 0.008 \\ v_C = 99 cm^3/mol \end{array}$$

$$\frac{T}{T_C} = \frac{366}{190.6} = 1.92 \Rightarrow \frac{f^L}{P_C} = 5.625 \Rightarrow f_{pure}^L = 258.75 bar$$

برای محاسبه f_2^G از معادله حالت ویریال و روابط Pitzer-Curl-Tsonopols استفاده کنید.

$$\frac{BP_C}{RT_C} = F^{(0)} \left(\frac{T}{T_C} \right) + \omega F^{(1)} \left(\frac{T}{T_C} \right)$$

$$F^{(0)} = 0.1445 - \frac{0.33}{T_r} - \frac{0.1385}{T_r^2} - \frac{0.0121}{T_r^3} - \frac{0.000607}{T_r^8}$$

$$F^{(1)} = 0.0637 + \frac{0.331}{T_r^2} - \frac{0.423}{T_r^3} - \frac{0.008}{T_r^8}$$

$$\Rightarrow \frac{BP_C}{RT_C} = -0.06587 \Rightarrow B = -22.69455049 \text{ (cm}^3/mol\text{)}$$

$$z = 1 + \frac{BP}{RT} \Rightarrow z = 1 + \frac{BP}{RT} \Rightarrow \frac{z-1}{p} = \frac{B}{RT}; \ln \phi = \int_0^p \frac{z-1}{p} dp$$

$$\Rightarrow \ln \frac{f}{p} = \frac{BP}{RT} \Rightarrow f_2^G = P \exp \left[\frac{BP}{RT} \right] \Rightarrow f_2^G = 13.8 \times \exp \left[\frac{-22.69455049 \times 13.8}{83.1439 \times 366} \right]$$

فاز بخار را خالص فرض می کنیم: $y_{CH_4} \approx 1$

$$f_2^G = 13.65870204 \text{ bar}$$

$$f_{pure,2}^L = 258.75 \times \exp \left[\frac{52 \times (13.8 - 1.013)}{83.1439 \times 366} \right] \Rightarrow f_{pure,2}^L = 264.4660274 \text{ bar}$$

$$\Rightarrow \frac{f_{pure,2}^L}{f_2^G} = 19.36245674$$

$$\bar{\delta} = \sum \Phi_i \delta_i \Rightarrow \bar{\delta} = \frac{x_1 v_1 \delta_1 + x_2 v_2 \delta_2 + x_3 v_3 \delta_3 + x_4 v_4 \delta_4}{x_1 v_1 + x_2 v_2 + x_3 v_3 + x_4 v_4}$$

$$\text{assume } x_2 \approx 0 \Rightarrow \bar{\delta} = \frac{0.2 \times 18.8 \times 89 + 0.6 \times 17.6 \times 125 + 0.2 \times 14.9 \times 132}{0.2 \times 18.8 + 0.6 \times 125 + 0.2 \times 132}$$

$$\Rightarrow \bar{\delta} = 17.18120805 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

$$\Rightarrow \frac{1}{x_2} = 19.36245674 \times \exp\left[\frac{52 \times (11.6 - 17.18121)^2}{8.31439 \times 366}\right] \Rightarrow x_2 = 3.033 \times 10^{-2}$$

$$\Rightarrow x_1 = 0.2 - \frac{3.033 \times 10^{-2}}{3} ; x_3 = 0.6 - \frac{3.033 \times 10^{-2}}{3} ; x_4 = 0.2 - \frac{3.033 \times 10^{-2}}{3}$$

$$\Rightarrow \bar{\delta} = 17.1151784 \Rightarrow x_2 = 3.07 \times 10^{-2}$$

$$\Rightarrow x_2 = 3.032975757 \times 10^{-2} \Rightarrow K_2 = 33$$

۲- حلالیت هلیوم در استات آرگیل در 20°C و 25 bar برابر $x_2 = 1.0 \times 10^{-4}$ و در همین دما و فشار 150 bar برابر $x_2 = 2.86 \times 10^{-4}$ می باشد. حلالیت هلیوم را در این حلال در دمای 20°C و فشار 150 bar تخمین بزنید. تمام فرضیات لازم را بیان کنید.

(حل)

$$\frac{1}{x_2} = \frac{f_{\text{pure}}^L}{f_2^G} \times \exp\left[\frac{v_2^L (P - 1.013)}{RT}\right] \times \exp\left[\frac{v_2^L (\delta_1 - \delta_2)^2}{RT}\right] \Phi_1^2$$

فرص می کنیم v_2^L مستقل از فشار و فقط تابع دماست.

$$\left(\frac{1}{x_2}\right)_{25} = \frac{\frac{f_{\text{pure}}}{(f_2^G)_{25,20}} \times \exp\left[\frac{v_2^L (25 - 1.013)}{RT}\right] \times \exp\left[\frac{v_2^L (\delta_1 - \delta_2)^2}{RT}\right] \Phi_1^2}{\left(\frac{1}{x_2}\right)_{75} = \frac{\frac{f_{\text{pure}}}{(f_2^G)_{75,20}} \times \exp\left[\frac{v_2^L (75 - 1.013)}{RT}\right] \times \exp\left[\frac{v_2^L (\delta_1 - \delta_2)^2}{RT}\right] \Phi_{1,75}^2}$$

$$\Rightarrow \frac{(x_2)_{75}}{(x_2)_{25}} = \frac{(f_2^G)_{75}}{(f_2^G)_{25}} \times \exp\left[\frac{v_2^L}{RT} (25 - 75)\right] \times \exp\left[\frac{v_2^L}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 (\Phi_{1,25}^2 - \Phi_{1,75}^2)\right]$$

فرض می کنیم $\Phi_{1,25}^2 \approx \Phi_{1,75}^2 \approx 1$ و برای محاسبه فوگاسیته فاز گاز از معادله حالت ویریال استفاده می کنیم.

$$\text{For He: } RT \ln \phi = \int_0^P \left(v - \frac{RT}{p}\right) dp \Rightarrow RT \ln\left(\frac{f}{P}\right) = \int_0^P \left(v_1 - \frac{RT}{p}\right) dp$$

$$Pv/RT = 1 + \frac{BP}{RT} \Rightarrow v = \frac{RT}{P} + B \Rightarrow v - \frac{RT}{P} = B \Rightarrow f_2^G = P \exp\left(\frac{BP}{RT}\right)$$

برای محاسبه ضریب دوم ویریا ل هلم، با توجه به کوانتوم بودن این گاز، از روابط ضمیمه C کتاب استفاده می‌کنیم.

$$B = 1.3436 \times 10^{-2} [15.8922 - \ln T]^3 - 4.39 \exp(-2.4177 \times 10^{-3} T)$$

$$\Rightarrow B = 12.14571716 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$\Rightarrow (f_2^G)_{75} = 77.85605281 \text{ bar} \quad \& \quad (f_2^G)_{25} = 25.31339415 \text{ bar}$$

$$\Rightarrow \frac{2.86 \times 10^{-4}}{1 \times 10^{-4}} = \frac{77.85605281}{25.31339415} \times \exp\left[\frac{-50 \times v_2^L}{83.1439 \times 293.15}\right]$$

$$\Rightarrow 0.9298738461 = \exp\left[\frac{-50 \times v_2^L}{83.1439 \times 293.15}\right] \Rightarrow v_2^L = 35.44236038 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$\frac{\left(\frac{1}{x_2}\right)_{25}}{\left(\frac{1}{x_2}\right)_{150}} = \frac{(f_2^G)_{150}}{(f_2^G)_{25}} \times \exp\left[\frac{v_2^L (25 - 150)}{RT}\right] \Rightarrow \frac{(x_2)_{150}}{1 \times 10^{-4}} = \frac{134.776315}{25.3133945}$$

$$\Rightarrow x_2 = 5.324308243 \times 10^{-4}$$

$$f_2^G = 150 \times \exp\left[\frac{150 \times 12.14371716}{83.1433 \times 293.15}\right] = 161.6417322 \text{ bar}$$

۳- حلالیت گاز هیدروژن (در فشار جزئی 1 bar) در هوای مایع در 90 K را تخمین بزنید. داده‌های تجربی در این دما موجودند. حلالیت هیدروژن در فشار جزئی 1 bar در متان مایع و مونواکسید کربن مایع به ترتیب برابرست با 0.0549×10^{-2} و 0.263×10^{-2} . داده‌های اجزاء خالص در 90 K در زیر ارائه شده‌اند:

	Liquid molar volume ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)	Enthalpy of vaporization (kJmol^{-1})
CH_4	35.6	8.75
CO	37.0	5.53
N_2	37.5	5.11
O_2	27.9	6.55

(حل)

$$\frac{1}{x_2} = \frac{f_{\text{pure},2}^L}{f_2^G} \exp\left[\frac{v_2^L (\delta_1 - \delta_2)^2 \Phi_1^2}{RT}\right]$$

برای محاسبه فوگاسیته هیدروژن از معادله حالت ویریا ل استفاده می‌کنیم:

$$RT \ln \phi = \int_0^P \left[v_i - \frac{RT}{P} \right] dp \Rightarrow f_2^G = P \exp\left[\frac{BP}{RT}\right]$$

$$\left(\frac{1}{x_2}\right)_{CH_4} = \frac{f_{pure,2}^L}{f_2^G} \times \exp\left[\frac{v_2^L(\delta_{CH_4} - \delta_{H_2})^2}{RT}\right] \quad ; \text{assume } \Phi_1^2 \approx 1$$

$$\left(\frac{1}{x_2}\right)_{CO} = \frac{f_{pure,2}^L}{f_2^G} \times \exp\left[\frac{v_2^L(\delta_{CO} - \delta_{H_2})^2}{RT}\right]$$

$$\Rightarrow \ln\left(\frac{1}{x_2}\right)_{CH_4} - \ln\left(\frac{1}{x_2}\right)_{CO} = \frac{v_2^L}{RT} [(\delta_{CH_4} - \delta_{H_2})^2 - (\delta_{CO} - \delta_{H_2})^2]$$

$$\Rightarrow \ln\left(\frac{(x_2)_{CO}}{(x_2)_{CH_4}}\right) = \frac{v_2^L}{RT} [(\delta_{CH_4} - \delta_{H_2} - \delta_{CO} + \delta_{H_2})(\delta_{CH_4} - \delta_{H_2} + \delta_{CO} - \delta_{H_2})]$$

$$\delta = \left(\frac{\Delta u^v}{v^L}\right)^{1/2} \Rightarrow \delta = \left(\frac{\Delta h^v - p^s(v^g - v^f)}{v^2}\right)^{1/2} \Rightarrow \delta \approx \left(\frac{\Delta h^v - RT}{v^2}\right)^{1/2}$$

$$\begin{cases} \delta_{CH_4} = \left(\frac{8750 - 8.3144 \times 90}{35.6}\right)^{1/2} \Rightarrow \delta_{CH_4} = 14.9922302 (J/cm^3)^{1/2} \\ \delta_{CO} = \left(\frac{5527 - 8.3144 \times 90}{37}\right)^{1/2} \Rightarrow \delta_{CO} = 11.36460128 (J/cm^3)^{1/2} \end{cases}$$

$$\Rightarrow \ln\left(\frac{0.263 \times 10^{-2}}{0.0549 \times 10^{-2}}\right) = \frac{v_2^L}{8.3144 \times 90} (14.99 + 11.365 - 2\delta_{H_2})(14.99 - 11.365)$$

$$\Rightarrow v_2^L = \frac{323.1617629}{(26.35683148 - 2\delta_{H_2})}$$

برای محاسبه f_2^G باید ضریب ویریال را از روابط ارائه شده در Appendix C استفاده کنیم.

$$B = 42.464x^{1/4} - 37.1172x^{3/4} - 2.2982x^{5/4} - 3.0484x^{7/4} \quad \& \quad x = \frac{109.83}{90}$$

$$\Rightarrow B = -5.731288 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$\frac{1}{0.0549 \times 10^{-2}} = \frac{f_{pure,2}^L}{1 \times \exp\left[\frac{-5.731288 \times 1}{83.1439 \times 90}\right]} \times \exp\left[\frac{323.1617629 \times (14.9922302 - \delta_{H_2})^2}{(26.35683148 - 2\delta_{H_2}) \times 8.3144 \times 90}\right]$$

$$\Rightarrow f_{pure,2}^L = 1820.099054 \exp\left[\frac{-0.4318635445 \times (14.9922302 - \delta_{H_2})^2}{26.35683148 - 2\delta_{H_2}}\right]$$

$$\left(\frac{1}{x_2}\right)_m = \frac{f_{pure,2}^L}{f_2^G} \times \exp\left[\frac{v_2^L(\delta_{H_2} - \bar{\delta})^2}{RT}\right] ; \quad \bar{\delta} = \sum \Phi_i \delta_i$$

$$\Rightarrow \bar{\delta} = \frac{x_1 v_1 \delta_1 + x_2 v_2 \delta_2 + x_3 v_3 \delta_3}{x_1 v_1 + x_2 v_2 + x_3 v_3} \quad 1: O_2 \quad 2: H_2 \quad 3: N_2$$

$$\delta_{O_2} = \left(\frac{\Delta h^v - RT}{v^L}\right)^{1/2} = \left(\frac{6552 - 8.31439 \times 90}{27.9}\right)^{1/2} = 14.42283248 (J/cm^3)^{1/2}$$

$$\delta_{N_2} = \left(\frac{\Delta h^v - RT}{v^L} \right)^{1/2} = \left(\frac{5108 - 8.31439 \times 90}{37.5} \right)^{1/2} = 10.78233728 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

$$\text{Assume: } x_1=0.21 \quad x_2=0 \quad x_3=0.79 \Rightarrow \bar{\delta} = 11.38344374 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

$$\left(\frac{1}{x_2} \right)_m = \frac{1820.099054}{\exp \left[\frac{-5.731288 \times 1}{83.1439 \times 90} \right]} \times \exp \left[\frac{v_2^L}{RT} (\delta_{H_2}^2 + \bar{\delta}^2 - 2\delta_{H_2} \bar{\delta} - \delta_{CH_4} - \delta_{H_2} + 2\delta_{CH_4} \delta_{H_2}) \right]$$

$$\Rightarrow \left(\frac{1}{x_2} \right)_m = \frac{1820.099054}{\exp \left[\frac{-5.731288}{83.1439 \times 90} \right]} \times \exp \left[\frac{323.1617629}{(26.35683148 - 2\delta_{H_2})} \times (\bar{\delta} - \delta_{CH_4})(\bar{\delta} + \delta_{CH_4} - 2\delta_{H_2}) \right]$$

$$\bar{\delta} + \delta_{CH_4} = 26.3756.7393$$

$$\Rightarrow \bar{\delta} + \delta_{CH_4} - 2\delta_{H_2} \approx 26.35683148 - 2\delta_{H_2}$$

$$\left(\frac{1}{x_2} \right)_m = \frac{1820.099054}{\exp \left[\frac{-5.731288}{83.1439 \times 90} \right]} \times \exp \left[\frac{323.1617629(11.38344374 - 14.9922302)}{8.31439 \times 90} \right]$$

$$\Rightarrow x_2 = 2.6 \times 10^{-3}$$

۶- حلالیت هیدروژن در نیتروژن را در 77 K و 100 bar محاسبه کنید. در این شرایط ضریب فوگاسیته فاز بخار هیدروژن خالص 0.99 و فشار اشباع نیتروژن مایع خالص 1 bar است. از رابطه *Orentlicher* استفاده کنید.

(حل)

$$\ln \frac{P\phi}{x_2} = \ln H_{2,1}^{p^s} + \frac{A}{RT} (x_1^2 - 1) + \frac{v_2^{-\infty} (P - p_1^s)}{RT}$$

$$@ \quad T=77 \text{ K} \quad \begin{cases} H_{2,1}^{p_1^s} = 472.5454545 \\ A = (7.1 \pm 0.7) \times 10^3 \text{ cm}^3 \text{ bar} / \text{mol} \\ v_2^{-\infty} = 31.3 \text{ cm}^3 / \text{mol} \end{cases}$$

$$\ln \frac{100 \times 0.88}{x_2} = \ln 472.5454545 + \frac{7.8 \times 10^3}{77 \times 83.1439} \times [(1 - x_2)^2 - 1] + \frac{31.3 \times (100 - 1)}{80.1439 \times 77}$$

$$\Rightarrow x_2 = 0.1665$$

۸- با استفاده از داده‌های محاسبه شده و تجربی ارائه شده توسط *Olson* (جداول ۲-۱۰ و ۳-۱۰)، حلالیت متان در اکسید اتیلن را در $10^{\circ}C$ و فشار کل 25 bar تخمین بزنید. تمام فرضهای ساده شونده را بیان کنید.

حل)

داریم:

$$f_i = \phi_i y_i P = H_{i,\text{solvent}} x_i$$

فرض می‌کنیم فاز بخار از CH_4 خالص است:

$$\Rightarrow \phi_{CH_4} P = H_{CH_4,\text{solvent}} x_{CH_4}$$

با استفاده از معادله مذکور و جدول (8-3) اطلاعات زیر بدست می‌آید:

$$\begin{cases} H_{CH_4,\text{solvent}} = 621.4\text{ bar} \\ -B_{22} = 49.28\text{ cm}^3/\text{mol} \end{cases}$$

$$\ln \phi_{CH_4} = \frac{BP}{RT} \Rightarrow \phi_{CH_4} = \exp\left(\frac{BP}{RT}\right)$$

$$\Rightarrow \exp\left(\frac{-49.28 \times 25}{83.1439 \times 283.15}\right) \times 25 = 621.4 \times x \Rightarrow x_{CH_4} = 0.0389$$

Chapter 7

Solubilities of Solids in Liquids

۱- مخلوطی مایع شامل دارای 5% مولی نفتالن و 95% بنزن می باشد. این مخلوط به آرامی در فشار ثابت سرد می شود. در چه دمایی فاز جامد ظاهر می شود؟ در فاز مایع اختلاط را ایده آل و در فاز جامد امتزاج ناپذیری را کامل فرض کنید. داده ها عبارتند از:

	Benzene	Naphthalene
Melting temperature (K)	278.7	353.4
Enthalpy of fusion ($Jmol^{-1}$)	9843	19008

(حل)

$$\ln \frac{1}{x_2} = \frac{\Delta h^f}{RT_t} \left(\frac{T_t}{T} - 1 \right) \begin{cases} \xrightarrow{\text{If } x_2=0.95} \ln \frac{1}{0.95} = \frac{9843}{8.31439 \times 2787} \left(\frac{278.7}{T} - 1 \right) \\ \xrightarrow{\text{If } x_2=0.05} \ln \frac{1}{0.05} = \frac{19008}{8.31439 \times 353.4} \left(\frac{353.4}{T} - 1 \right) \end{cases}$$

$$\text{If } x_2 = 0.95 \Rightarrow T = 275.4 \text{ K}$$

$$\text{If } x_2 = 0.05 \Rightarrow T = 241.5 \text{ K}$$

ابتداء در 275 K بنزن جامد تشکیل می شود و اگر سرد کردن را تا دمای 241.54 K ادامه دهیم، نفتالین جامد هم داریم.

۲- در دمای 25°C ماده جامد A در حلال مایع B حل شده است. پیشنهاد شده که برای خارج کردن A از محلول از فرایند جذب سطحی روی جاذب S که نسبت به حلال B بی اثر است، استفاده شود. ثابت تعادل جذب از نوع Langmuir و بصورت $K = \frac{\theta}{(1-\theta)a_A}$ ارائه شده که در آن θ کسری از سطح است که توسط A اشغال شده و a_A اکتیویته A می باشد ($a_A = 1$ زمانی که $a_A = 1$). در دمای 25°C: $K = 130$. زمانیکه مقدار xA نصف کسر مولی اشباع A در B در 25°C است، چه کسری از سایتهای سطحی بوسیله A پوشیده می شوند؟ برای ماده خالص A داده های زیر موجودند:

$$\Delta_{fus} h = 19700 \text{ Jmol}^{-1}$$

$$T_m = 412 \text{ K (melting point)}$$

$$c_p(\text{liquid}) = 33.5 \text{ Jmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$c_p(\text{solid}) = 26.4 \text{ Jmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$p_{solid}^s = 0.28 \text{ kPa}$$

$$x_A^s = 0.050 \text{ at } 25^\circ \text{C (solubility in B)}$$

(حل)

$$\ln \frac{f^L}{f^S} = \frac{\Delta h^f}{RT_t} \left(\frac{T_t}{T} - 1 \right) - \frac{\Delta c_p}{R} \left(\frac{T_t}{T} - 1 \right) + \frac{\Delta c_p}{R} \ln \frac{T_t}{T}$$

$$\Rightarrow \ln \frac{f^L}{f^S} = \frac{19700}{8.31439 \times 412} \left(\frac{412}{298.15} - 1 \right) - \frac{33.5 - 26.4}{8.31439} \left(\frac{412}{298.15} - 1 \right) + \frac{33.5 - 26.4}{8.31439} \ln \frac{412}{298.15}$$

$$\Rightarrow \frac{f^L}{f^S} = 8.551687056 \quad ; \quad f_2^{solid} = x_2 \gamma_2 f_2^L \Rightarrow \gamma_2^{sat} = 2.338719819$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{v_2^L (\delta_1 - \delta_2)^2 \Phi_1^2}{RT}$$

با توجه به کم بودن x_2 فرض می‌کنیم: $\Phi_1^2 \approx 1$. بنابراین γ_2 تنها تابع دماست و در نتیجه: $\gamma_2 = \gamma_2^{sat}$.

$$a_2 = \gamma_2 x_2 = \gamma_2 \times \frac{x_2^{sat}}{2} = 2.338719819 \times \frac{0.05}{2} = 5.846799548 \times 10^{-2}$$

$$K = \frac{\theta}{(1-\theta)a_2} \Rightarrow Ka_2 = \frac{\theta}{1-\theta} \Rightarrow \frac{\theta}{1-\theta} = 130 \times 5.85 \times 10^{-2} \Rightarrow \theta = 0.88$$

۴- حلالیت نفتالن را در مخلوط حلال 70% مولی ایزوپنتان و 30% مولی تتراکلرید کربن تخمین بزنید. داده‌های زیر برای نفتالن موجودند:

نقطه جوش: $82^\circ C$ ، انتالپی ذوب: 19008 Jmol^{-1} ، مقدار $c_{p(liquid)} - c_{p(solid)}$ تا حدی کوچک است که می‌توان در این شرایط از آن صرف‌نظر کرد. حجم مولی نفتالن مایع در $25^\circ C$: $123 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1}$ (حل)

$$\ln \gamma_{solute} = \frac{v_{solute}}{RT} [A_{12} \Phi_2^2 + A_{13} \Phi_3^2 + (A_{12} + A_{13} - A_{23}) \Phi_2 \Phi_3]$$

$$A_{ij} = (\delta_i - \delta_j)^2 + 2l_{ij} \delta_i \delta_j \quad \& \quad \text{assume} \quad L_{ij} \approx 0 \Rightarrow A_{ij} = (\delta_i - \delta_j)^2$$

$$\text{carbon tetrachloride} \begin{cases} \delta_2 = 17.6 (J/cm^3)^{1/2} \\ v_2 = 97 \text{ cm}^3/mol \end{cases} \quad \& \quad \text{iso pentane} \begin{cases} \delta_3 = 13.9 (J/cm^3)^{1/2} \\ v_3 = 117 \text{ cm}^3/mol \end{cases}$$

$$\text{Naphthalene: } \omega = 0.302; T_C = 748.4 \text{ K}; P_C = 40.5 \text{ bar}; v_C = 410 \text{ cm}^3/mol$$

حال با استفاده از شکل (9-7) داریم:

$$(\delta^2 / P_C)^{1/2} = 3.064 \Rightarrow \delta = 19.5 (J/cm^3)^{1/2}$$

$$A_{12} = (19.5 - 17.6)^2 = 1.9^2 \quad A_{13} = (19.5 - 13.9)^2 = 5.6^2$$

$$A_{23} = (17.6 - 13.9)^2 = 3.7^2$$

$$\Phi_2 = \frac{0.3 \times 97}{0.3 \times 97 + 0.7 \times 117} = \frac{29.1}{111} \quad \Phi_3 = \frac{0.7 \times 117}{0.3 \times 97 + 0.7 \times 117} = \frac{81.9}{111}$$

$$\ln \gamma_{solute} = \frac{123}{8.31439 \times 298.15} \left[(1.9 \times \frac{29.1}{111})^2 + (\frac{5.6 \times 81.9}{111})^2 + (1.9^2 + 5.6^2 - 3.7^2) \times \frac{81.9 \times 29.1}{111 \times 111} \right]$$

$$\Rightarrow \gamma_{solute} = 2.896947797$$

$$\ln \frac{f^L}{f^S} = \frac{19008}{8.31439 \times 353.35} \times \left(\frac{353.35}{298.15} - 1 \right) \Rightarrow \frac{f^L}{f^S} = 3.313011578$$

$$f_2^S = x_2 \gamma_2 f_2^L \Rightarrow x_2 \gamma_2 = \frac{f_2^S}{f_2^L} \Rightarrow x_2 = \frac{f_2^S}{f_2^L \times \gamma_2} \Rightarrow x_2 = 0.1$$

۶- می‌خواهیم مخلوط مایع بنزن و n -هپتان را تا حداقل دمای ممکن سرد کنیم به شرطی که فاز جامد رسوب نکند. اگر محلول شامل 10% مولی بنزن باشد، حداقل دمای ممکن را تخمین بزنید. داده‌ها عبارتند از:

	<i>Benzene</i>	<i>Naphthalene</i>
<i>Melting point (K)</i>	278.7	182.6
<i>Enthalpy of fusion (Jmol⁻¹)</i>	9843	14067
<i>Solubility parameter (Jcm⁻³)^{1/2}</i>	18.8	15.1
<i>Molar liquid volume (cm³mol⁻¹)</i>	89	148

(حل)

$$\ln \frac{f^L}{f^S} = \frac{\Delta h^f}{RT_i} \left(\frac{T_i}{T} - 1 \right) \Rightarrow \ln \frac{f_b^L}{f_b^S} = \frac{9843}{8.31439 \times 278.7} \left(\frac{278.7}{T} - 1 \right)$$

$$\Rightarrow \frac{f_b^L}{f_b^S} = \exp \left[\frac{9843}{8.31439 \times 278.7} \left(\frac{278.7}{T} - 1 \right) \right]$$

$$\Rightarrow f_b^S = f_b^L \times \exp \left[\frac{-9843}{8.31439 \times 278.7} \left(\frac{278.7}{T} - 1 \right) \right] = x_b \gamma_b f_b^L$$

$$\ln \gamma_b = \frac{v_b^L (\delta_b - \delta_h)^2}{RT} \Phi_h^2 = \frac{89(18.8 - 15.1)^2}{8.31439 \times T} \left(\frac{0.9 \times 148}{0.9 \times 148 + 0.1 \times 89} \right)^2$$

$$\Rightarrow \gamma_b = \exp \left[\frac{\sqrt{\frac{89}{8.31439}} \times 492.84}{\sqrt{T} (0.9 \times 148 + 0.1 \times 89)} \right]^2$$

$$\Rightarrow 0.1 \times \exp \left[\frac{\sqrt{\frac{89}{8.31439}} \times 492.84}{\sqrt{T} (0.9 \times 148 + 0.1 \times 89)} \right]^2 = \exp \left[\frac{-9843}{8.31439 \times 278.7} \left(\frac{278.7}{T} - 1 \right) \right]$$

$$\Rightarrow \text{by trial \& error: } T = 200 \text{ K}$$

For *n*-heptane: $\ln \frac{f_h^L}{f_h^S} = \frac{14067}{8.31439 \times 182.6} \left(\frac{182.6}{T} - 1 \right)$

$$\Rightarrow f_h^S = f_h^L \times \exp \left[\frac{-14067}{8.31439 \times 182.6} \left(\frac{182.6}{T} - 1 \right) \right] = x_h \gamma_h f_h^L$$

$$\ln \gamma_h = \frac{v_h^L (\delta_b - \delta_h)^2}{RT} \Phi_b^2 = \frac{148 \times (18.8 - 15.1)^2}{8.31439 \times T} \times \left(\frac{0.1 \times 89}{0.1 \times 89 + 0.9 \times 148} \right)^2$$

$$\Rightarrow \gamma_h = \exp \left[\frac{\left[\frac{\sqrt{\frac{148}{8.31439}} \times 32.93}{\sqrt{T} \times (0.1 \times 89 + 0.9 \times 148)} \right]^2}{1} \right]$$

$$f_h^S = x_h \gamma_h f_h^L \Rightarrow$$

$$0.9 \times \exp \left[\frac{\left[\frac{\sqrt{\frac{148}{8.31439}} \times 32.93}{\sqrt{T} \times (0.1 \times 89 + 0.9 \times 148)} \right]^2}{1} \right] = \exp \left[\frac{-14067}{8.31439 \times 182.6} \left(\frac{182.6}{T} - 1 \right) \right]$$

$$\Rightarrow \text{by trial \& error: } T = 180.6489182 \text{ K}$$

۸- بنزن در دمای 5.50°C منجمد می‌شود. انتالپی ذوب آن 9843 J/mol است.

(a) در دمای -50°C انتظار دارید حلالیت بنزن در CS_2 بیشتر است یا در *n*-اکتان؟ چرا؟ (نقطه انجماد CS_2 و *n*-اکتان به ترتیب عبارتست از: -19.5°C و -56.5°C)

(b) ترکیب درصد مخلوط حلال حاوی CS_2 و *n*-اکتان چقدر باشد تا محلول حاوی 30% مولی بنزن در -50°C شروع به رسوب دادن کند؟

(حل)

Benzene: $T_m = 5.5^\circ\text{C}$ $\Delta h^f = 9843 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$ $\delta = 18.8 \left(\frac{\text{J}}{\text{cm}^3} \right)^{1/2}$ $v = 89 \text{ cm}^3/\text{mol}$

CS_2 : $v = 61 \text{ cm}^3/\text{mol}$ $\delta = 20.5 \left(\text{J}/\text{cm}^3 \right)^{1/2}$

n-octane: $v = 164 \text{ cm}^3/\text{mol}$ $\delta = 15.3 \left(\text{J}/\text{cm}^3 \right)^{1/2}$

$$\ln \frac{f_b^L}{f_b^S} = \frac{\Delta h^f}{RT_t} \left(\frac{T_t}{T} - 1 \right) \Rightarrow \ln \frac{f_b^L}{f_b^S} = \frac{9843}{8.31439 \times 278.65} \left(\frac{278.65}{223.15} - 1 \right)$$

$$\Rightarrow f_b^S = 0.347615862 f_b^L = x_b \gamma_b f_b^L \Rightarrow x_b = \frac{0.347615862}{\gamma_b}$$

اگر فرض کنیم محلول ایده‌آل است ($\gamma=1$) هیچ تفاوتی بین حلالیت بنزن در CS_2 و n -Octane وجود ندارد. چون در حالت ایده‌آل، حلالیت فقط تابع دما و نوع $solute$ است و به $solvent$ بستگی ندارد. اما اگر محلول را غیر ایده‌آل در نظر بگیریم باید با استفاده از γ_b ، مقدار x_b را حساب کنیم. (علامت ' برای دو ماده CS_2 و n -Octane در نظر گرفته می‌شود)

$$\ln \gamma_b = \frac{v_b^L (\delta_b - \delta')^2}{RT} \Phi'^2$$

$$\Rightarrow \gamma_b = \exp \left[\frac{89 \times (18.8 - \delta')^2}{8.31439 \times 223.15} \times \frac{(1 - x_b)^2 v'^2}{((1 - x_b) \times v' + x_b \times 89)^2} \right]$$

$$\Rightarrow \gamma_b = \exp \left[\frac{\left[\sqrt{\frac{89}{1855.956129}} (18.8 - \delta') (1 - x_b) v' \right]^2}{(1 - x_b) \times v' + x_b \times 89} \right]$$

$$\Rightarrow \frac{1}{x_b} = \exp \left[\sqrt{\frac{89}{1855.956129}} \times \frac{(18.8 - \delta') (1 - x_b) v'}{(1 - x_b) \times v' + 89 x_b} \right]^2 \times 2.876738684$$

when $\begin{cases} \delta' = 20.5 \text{ \& } v' = 61 \Rightarrow x_b = 0.331782204 \\ \delta' = 15.3 \text{ \& } v' = 164 \Rightarrow x_b = 0.2240581228 \end{cases}$

$$b) f_b^L \gamma_b x_b = f_b^S \Rightarrow x_b = \frac{1.347615862}{\gamma_b}$$

$$\ln \gamma_b = \frac{v_b^L}{RT} [A_{12} \Phi_2^2 + A_{13} \Phi_3^2 + (A_{12} + A_{13} - A_{23}) \Phi_2 \Phi_3]$$

$$\text{Assume } l_{ij} \cong 0 \Rightarrow A_{12} = (\delta_1 - \delta_2)^2 = 1.7^2 \text{ \& } A_{13} = (\delta_1 - \delta_3)^2 = 3.5^2 \text{ \& } A_{23} = 5.2^2$$

benzene:1 CS_2 :2 n -octane:3

$$x_{CS_2} + x_b + x_{n-oc} = 1 \Rightarrow x_{CS_2} + x_{n-oc} = 0.7 \Rightarrow x_{n-oc} = 0.7 - x_{CS_2}$$

$$\Phi_2 = \frac{x_{CS_2} \times v_{CS_2}}{x_{CS_2} v_{CS_2} + x_b v_b + x_{n-oc} v_{n-oc}} = \frac{61x}{61x + 0.3 \times 89 + (0.7 - x) \times 164}$$

$$\Phi_3 = \frac{(0.7 - x) \times 164}{61x + 0.3 \times 89 + (0.7 - x) \times 164}$$

$$\Rightarrow \ln \gamma_b = \frac{89}{8.31439 \times 223.15} \left[\left(\frac{1.7 \times 61x}{61x + 0.3 \times 89 + (0.7 - x) \times 164} \right)^2 + \left(\frac{3.5 \times (0.7 - x) \times 164}{61x + 0.3 \times 89 + (0.7 - x) \times 164} \right)^2 + (1.7^2 + 3.5^2 - 5.2^2) \times \frac{61x \times (0.7 - x) \times 164}{(61x + 0.3 \times 89 + (0.7 - x) \times 164)^2} \right]$$

$$\frac{1}{x_b \gamma_b} = 2.876738684 \Rightarrow x_b = \frac{0.347615862}{\gamma_b}$$

$$\Rightarrow \ln 0.347615862 = \ln 0.3 + \ln \gamma_b \Rightarrow x = 0.32$$

۹- دمای نقطه سه گانه دی اکسید کربن 216.5 K است. در 194.3 K حلالیت دی اکسید کربن (2) در حلال (I) برابر $x_2 = 0.25$ می باشد که در آن کسر مولی دی اکسید کربن در فاز مایع است. حلال (I) در دی اکسید کربن جامد نامحلول است. فشار جزئی دی اکسید کربن در حلال (I) را در دمای 194.3 K و زمانی که $x_2 = 0.05$ حساب کنید. داده های مورد نیاز در این دما عبارتند از: فشار اشباع دی اکسید کربن جامد: 0.99 bar , 0.56 $\left(\frac{f^s}{f^l}\right)_{\text{pure } 2}$ (از داده های انتالپی ذوب).

(حل)

$$f_2^{\text{solid}} = x_2 \gamma_2 f_{\text{pure},2}^L = y_2 P \quad \text{assume: } \ln \gamma_A = \frac{A}{RT} x_B^2$$

$$\Rightarrow \ln \gamma_2 = \frac{A}{RT} x_1^2 = \frac{A}{RT} (1 - x_2)^2 = \frac{A}{RT} (1 - 0.25)^2$$

$$f_{\text{pure},2}^L = f_{\text{pure},2}^{\text{solid}} / 0.56 \quad \& \quad x_2 \gamma_2 = \frac{f^{\text{solid}}}{f^{\text{liquid}}} = 0.56$$

$$\Rightarrow 0.25 \gamma_2 = 0.56 \Rightarrow \gamma_2 = \frac{0.56}{0.25} = \frac{56}{25}$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{A}{RT} 0.75^2 \Rightarrow \ln \frac{56}{25} = \frac{A}{RT} \times 0.75^2 \Rightarrow \frac{A}{RT} = \frac{1}{0.75^2} \ln \left(\frac{56}{25} \right)$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{A}{RT} (1 - x_2)^2 \Rightarrow \ln \gamma_2 = \frac{1}{0.75^2} \times \ln \left(\frac{56}{25} \right) \times (1 - 0.05)^2 = \left(\frac{95}{75} \right)^2 \times \ln \left(\frac{56}{25} \right)$$

$$\Rightarrow \gamma_2 = \exp \left[\left(\frac{95}{75} \right)^2 \times \ln \left(\frac{56}{25} \right) \right]$$

$$x_2 \gamma_2 f_{\text{pure},2}^L = P y_A \quad \& \quad f_{\text{pure},2}^L = \frac{0.99}{0.56} = \frac{99}{56}$$

$$\Rightarrow 0.05 \times \exp \left[\left(\frac{95}{75} \right)^2 \times \ln \left(\frac{56}{25} \right) \right] \times \frac{99}{56} = p_A \Rightarrow p_A = 0.324\text{ bar}$$

۱۰- ماده جامد غیر قطبی A در 250 K دارای فشار بخار 35 torr است. دمای ذوب این ماده 300 K و انتالپی ذوب آن 13 kJ/mol می باشد. این ماده هیدروکربنی شاخه دار است. در 250 K محلول 3% مولی از A در تتراکلرید کربن دارای فشار بخار 5 torr می باشد. فشار بخار A در محلول 1% مولی از A در n-هگزان در دمای 250 K چقدر است؟ داده های زیر موجودند:

	$\delta \text{ (Jcm}^{-3}\text{)}^{1/2}$	$v \text{ (cm}^3\text{mol}^{-1}\text{)}$
A	Not known	95
CCl_4	17.6	97
n-Hexane	14.9	132

(حل)

$$f_{2(\text{pure}, \text{solid})}^S = x_2 \gamma_2 f_{2(\text{pure}, \text{subcooled liquid})}^L = P y_A$$

$$\ln \frac{f_{\text{pure}, \text{subcooled}}^L}{f_{\text{pure}, \text{solid}}^S} = \frac{\Delta h^f}{RT_t} \left(\frac{T_t}{T} - 1 \right) = \frac{13000}{8.31439 \times 300} \left(\frac{300}{250} - 1 \right)$$

$$\ln \frac{f^L}{f^S} = \frac{26}{24.94317} \quad \text{assume } f^{\text{solid}} \approx p_{\text{solid}}^S = 35 \text{ torr}$$

$$f^L = 35 \exp\left(\frac{26}{24.94317}\right) ; \quad x_2 \gamma_2 f_2^L = p_2$$

$$\Rightarrow 0.03 \times \gamma_2 \times 35 \times \exp\left(\frac{26}{24.94317}\right) = 5 \Rightarrow \gamma_2 = \frac{100 \exp\left(\frac{-26}{24.94317}\right)}{21} \quad (I)$$

$$\ln \gamma_A = \frac{v_A (\delta_{\text{CCl}_4} - \delta_A)^2}{RT} \Phi_{\text{CCl}_4}^2 ; \quad \Phi_{\text{CCl}_4} = \frac{0.97 \times 97}{0.97 \times 97 + 0.03 \times 95} = \frac{94.09}{96.94}$$

$$\ln \gamma_A = \ln \frac{100}{21} - \frac{26}{24.94317} \quad (\text{from equation I})$$

$$\ln \frac{100}{21} - \frac{26}{24.94317} = \frac{95(17.6 - \delta_A)^2 \times 94.09^2}{8.31439 \times 250 \times 96.94^2} \Rightarrow \delta_A = 14.13051967 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

$$\text{for A \& n-hexane: } \Phi_{n-h} = \frac{0.99 \times 132}{0.99 \times 132 + 0.01 \times 95} = \frac{130.68}{131.63}$$

$$\ln \gamma_A = \frac{v_A (\delta_{n-h} - \delta_A)^2}{RT} \Phi_{n-h}^2 \Rightarrow \ln \gamma_A = \frac{95(14.9 - 14.13051967)^2 \times 130.68^2}{8.31439 \times 250 \times 131.63^2}$$

$$\Rightarrow \gamma_A = 1.027030954 ; \quad x_A \gamma_A f_A^L = y_A P \Rightarrow p_A = x_A \gamma_A \gamma_A f_A^L$$

$$\Rightarrow p_A = 0.01 \times 1.027030954 \times 35 \times \exp\left(\frac{26}{24.94317}\right)$$

$$\Rightarrow p_A = 0.001359 \text{ bar}$$

Chapter 8

High Pressure Equilibria

۳- یک الکل بین دو سیال امتزاج ناپذیر هگزان و دی‌متیل سولفوکسید توزیع شده است. ضریب توزیع الکل را بین این دو فاز مایع در $30^\circ C$ و 100 bar محاسبه کنید (غلظت الکل بسیار کم است). داده‌های زیر در $0^\circ C$ و 100 bar موجودند:

<i>Alcohol/hexane</i>	<i>Alcohol/dimethyl sulfoxide</i>
$g^E = 2400x'_A x'_H, \text{ Jmol}^{-1}$	$g^E = 320x''_A x''_D, \text{ Jmol}^{-1}$
$h^E = 4800x'_A x'_H, \text{ Jmol}^{-1}$	$h^E = 600x''_A x''_D, \text{ Jmol}^{-1}$
$v^E = 16x'_A x'_H, \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$v^E = -10x''_A x''_D, \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1}$

در علائم خود از ' برای هگزان و از '' برای دی‌متیل سولفوکسید استفاده کنید. تمام فرضیات خود را بیان کنید. ضریب توزیع K از رابطه زیر بدست می‌آید که در آن اندیس A نشان‌دهنده الکل است:

$$K = \lim_{\substack{x'_A \rightarrow 0 \\ x''_A \rightarrow 0}} \frac{x'_A}{x''_A}$$

(حل)

Assume $\ln \gamma_A = f(T, P, x)$ ($\ln \gamma_A$ is function of T, P & x)

$$\Rightarrow d \ln \gamma_A = \left(\frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial T} \right)_{P,x} dT + \left(\frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial P} \right)_{T,x} dP + \left(\frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial x} \right) dx$$

از روابطی که قبلاً در فصل ۶ ارائه شده‌اند، استفاده می‌کنیم:

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial T} \right)_{P,x} = -\frac{\bar{h}_2^E}{RT^2} \quad \& \quad \left(\frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial P} \right)_{T,x} = \frac{\bar{v}_A^E}{RT} \quad \& \quad RT \ln \gamma_A = \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j}$$

$$\bar{m}_i = \left(\frac{\partial M}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j, j \neq i}$$

For alcohol & hexane, alcohol & dimethyl sulfoxide

$$h^E = \alpha x_1 x_2 = \alpha \frac{n_1}{n} \times \frac{n_2}{n} \Rightarrow H^E = \alpha n_1 \times \frac{n_2}{n_2 + n_1} \Rightarrow \bar{h}_1^E = \alpha x_2^2$$

$$v^E = \beta x_1 x_2 = \beta \frac{n_1}{n} \frac{n_2}{n} \Rightarrow V^E = \beta n_1 \frac{n_2}{n_1 + n_2} \Rightarrow \bar{v}_1^E = \beta x_2^2$$

$$g^E = c x_1 x_2 = \frac{n_1}{n} \frac{n_2}{n} \Rightarrow G^E = c n_1 \frac{n_2}{n_1 + n_2} \Rightarrow RT \ln \gamma_1 = c x_2^2$$

$$\Rightarrow \int_{\ln \gamma_{A1,0}}^{\ln \gamma_A} d \ln \gamma_A = \int_{273.5}^{303.15} \left(\frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial T} \right)_{P,x} dT + \int_1^{100} \left(\frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial P} \right)_{T,x} dP$$

$$\Rightarrow \int_{\ln \gamma'_{A1,0}}^{\ln \gamma'_A} d \ln \gamma_A = \int_{273.5}^{303.15} \frac{-4800x_H'^2}{RT^2} dT + \int_1^{100} \frac{16x_H'^2}{RT} dP$$

$$\Rightarrow \ln \gamma'_A d \ln \gamma_{A_{1,0}} = \frac{4800x_H'^2}{R} \left(\frac{1}{303.15} - \frac{1}{273.15} \right) + \frac{16x_H'^2}{RT} (100-1)$$

در مورد انتخاب عدد R در هر کدام از عبارتها، باید به واحد آن توجه کنیم. برای R که در مخرج اولین عبارت است باید $\frac{J}{mol K}$ 831439 و برای R ای که در مخرج دومین عبارت است باید مقدار $\frac{bar.cm^3}{mol K}$ 83.1439 انتخاب شود.

$$\int_{\ln \gamma_{A_{1,0}}}^{\ln \gamma_A''} d \ln \gamma_A = \int_{273.5}^{303.15} \frac{600x_D''^2}{RT^2} dT + \int_1^{100} \frac{10x_D''^2}{RT} dP$$

$$\Rightarrow \ln \gamma_A'' - \ln \gamma_{A_{1,0}}'' = \frac{600x_D''^2}{R} \left(\frac{1}{303.15} - \frac{1}{273.15} \right) - 10 \frac{x_D''^2}{RT} (100-1)$$

$$\ln \gamma_{A_{1,0}}' = \frac{2400}{RT} x_H'^2 \quad \& \quad \ln \gamma_{A_{1,0}}'' = \frac{320}{RT} x_D''^2$$

$$\Rightarrow \ln \gamma_A' = \frac{-4800(303.15 - 273.15)}{303.15 \times 273.15 \times 8.31439} x_H'^2 + \frac{2400}{273.15 \times 8.31439} x_H'^2 + \frac{99 \times 16}{303.15 \times 8.31439} x_H'^2$$

$$\ln \gamma_A'' = \frac{320}{8.31439 \times 273.15} x_D''^2 - \frac{600(303.15 - 273.15)}{303.15 \times 273.15 \times 8.31439} x_D''^2 - \frac{10 \times 99}{303.15 \times 8.31439} x_D''^2$$

$$\Rightarrow \ln \gamma_A' = 0.9104550266x_H'^2 \quad \& \quad \ln \gamma_A'' = 7.547990992 \times 10^{-2} x_D''^2$$

شرط تعادل را می نویسیم:

$$f_A' = f_A'' \Rightarrow x_A' \gamma_A' f_A^\circ = x_A'' \gamma_A'' f_A^\circ \Rightarrow x_A' \gamma_A' = x_A'' \gamma_A''$$

$$\Rightarrow \frac{x_A'}{x_A''} = \frac{\gamma_A''}{\gamma_A'} = \exp(7.547990992 \times 10^{-2} x_D''^2 - 0.9104550266x_H'^2)$$

$$\Rightarrow K = \lim_{\substack{x_A' \rightarrow 0 \\ x_A'' \rightarrow 0}} \frac{x_A'}{x_A''} = \lim_{\substack{x_D'' \rightarrow 1 \\ x_H' \rightarrow 1}} \exp(7.547990992 \times 10^{-2} x_D''^2 - 0.9104550266x_H'^2)$$

$$\Rightarrow K = 0.4338852778$$

۴- دانسیته بنزن مایع در نقطه ذوب نرمال آن ($5.5^\circ C$) برابر $0.891 gcm^{-3}$ و دانسیته بنزن جامد $1.010 gcm^{-3}$ می باشد. دمای ذوب بنزن را تحت فشار $200 bar$ بیابید. معادلات فشار بخار زیر موجودند:

$$\ln P(mmHg) = A - \frac{B}{T}$$

	A	B
Solid ($T > 243 K$)	9.846	2310
Liquid ($T < 315 K$)	7.9622	1785

(حل)

$$f_{benzene}^{liquid} = f_{benzen}^{solid} \Rightarrow (\text{Since benzene is pure}): f_{benzen}^{condanse} = (3-3-3)$$

$$\Rightarrow p_{liq}^{sat} \phi_{liq}^{sat} \times \exp \int_{p_{liq}^s}^P \frac{v^{liq}}{RT} dp = p_{solid}^{sat} \phi_{solid}^{sat} \times \exp \int_{p_{solid}^{sat}}^P \frac{v^{solid}}{RT} dp$$

$$\Rightarrow \ln p_{liq}^{sat} + \frac{v^{liq}}{RT} (P - p_{liq}^{sat}) = \ln p_{solid}^{sat} + \frac{v^{solid}}{RT} (P - p_{solid}^{sat})$$

$$\Rightarrow (\ln 10) \left(A^L - \frac{B^L}{T} \right) + \frac{\left(\frac{M}{\rho_L} \right)}{RT} \left[P - 10^{\wedge} \left(A^L - \frac{B^L}{T} \right) \right] = \ln(10) \left(A^S - \frac{B^S}{T} \right) + \dots$$

$$\dots \frac{\left(\frac{M}{\rho_S} \right)}{RT} \left[P - 10^{\wedge} \left(A^S - \frac{B^S}{T} \right) \right]$$

$R = 62.3631 \text{ mmHg liter mol}^{-1} K^{-1}$ برای تبدیل R به واحد cm^3 باید آنرا در ۱۰۰۰ ضرب کنیم:

$$P = \frac{200 \times 10^3}{1.3332237} \text{ mmHg} \quad \& \quad M = 78 \frac{g}{mol}$$

$$A^S = 9.846 \quad \& \quad B^S = 2310 \quad \& \quad A^L = 7.9622 \quad \& \quad B^L = 1785 \quad \& \quad \rho^S = 1.01 \frac{g}{cm^3} \quad \& \quad \rho^L = 0.891 \frac{g}{cm^3}$$

$$\Rightarrow \ln 10 \left(9.846 - \frac{2310}{T} \right) + \frac{78}{1.01 \times 62.3631 \times 1000 \times T} \left[\frac{200 \times 10^3}{1.3332237} - 10^{\wedge} \left(9.846 - \frac{2310}{T} \right) \right] = \dots$$

$$\dots \ln 10 \left(7.9622 - \frac{1785}{T} \right) + \frac{78}{0.891 \times 62.3631 \times 1000 \times T} \left[\frac{200 \times 10^3}{1.3332237} - 10^{\wedge} \left(7.9622 - \frac{1785}{T} \right) \right]$$

$$\Rightarrow T = 284.4114106 \text{ K}$$

Appendix A

Additional Problems

۱- مخلوطی گازی شامل 97% مولی نئون و 3% مولی CO2 داریم. اگر این گاز را در $100^{\circ}C$ تا فشار 80 bar متراکم کنیم، چقدر دی اکسید کربن از آن جدا می شود؟
(حل)

Data: (from appendix J , table J-4)

	T_c, K	P_c, bar	ω	$v_c \text{ cm}^3/mol$	$z_c = v_c P_c / RT_c$
CO ₂	304.2	73.8	0.225	94	0.2742802987
Ne	44.4	27.6	0	41.7	0.3117681709

$$T_{C12} = (T_{C1} T_{C2})^{1/2} = (304.2 \times 44.4)^{1/2} = 116.2173825 \text{ K} \Rightarrow T_{R12} = \frac{173.15}{116.2173825}$$

$$\omega_{12} = \frac{1}{2}(\omega_1 + \omega_2) = \frac{1}{2}(0.225 + 0) = 0.1125$$

$$v_{C12} = \frac{1}{8}(v_{C1}^{1/3} + v_{C2}^{1/3})^3 = \frac{1}{8}(94^{1/3} + 41.7^{1/3})^3 = 64.35023416 \text{ cm}^3/mol$$

$$z_{C12} = \frac{1}{2}(z_{C1} + z_{C2}) = \frac{1}{2}(0.2742802987 + 0.3117681709) = 0.2930242348$$

$$P_{C12} = \frac{z_{C12} R T_{C12}}{v_{C12}} = 44 \text{ bar} \Rightarrow P_{R12} = \frac{80}{44}$$

$$F^{(o)}\left(\frac{T}{T_C}\right) = 0.1445 - \frac{0.33}{T_R} - \frac{0.1385}{T_R^2} - \frac{0.0121}{T_R^3} - \frac{0.000607}{T_R^8} \Rightarrow \begin{cases} F_{11}^{(o)} = 5.056879678 \times 10^{-2} \\ F_{22}^{(o)} = -0.9834555654 \\ F_{12}^{(o)} = -0.143072622 \end{cases}$$

$$F^{(1)}\left(\frac{T}{T_C}\right) = 0.0637 + \frac{0.331}{T_R^2} - \frac{0.423}{T_R^3} - \frac{0.008}{T_R^8} \Rightarrow \begin{cases} F_{11}^{(1)} = 7.833219117 \times 10^{-2} \\ F_{22}^{(1)} = -1.934503774 \\ F_{12}^{(1)} = 8.458220811 \times 10^{-2} \end{cases}$$

$$B_{mix} = y_1^2 B_{11} + 2y_1 y_2 B_{12} + y_2^2 B_{22}$$

$$\frac{B P_C}{R T_C} = J^{(o)}\left(\frac{T}{T_C}\right) + \omega F^{(1)}\left(\frac{T}{T_C}\right) \Rightarrow \begin{cases} B_{11} = 6.763739928 \text{ cm}^3/mol \\ B_{22} = -486.2163949 \text{ cm}^3/mol \\ B_{12} = -29.33025659 \text{ cm}^3/mol \end{cases}$$

$$\ln \phi_i = \left[2 \sum_{j=1}^m y_j B_{ij} - B_{mix} \right] \frac{P}{RT}$$

$$\ln \phi_2 = \left[2(y_1 B_{21} + y_2 B_{22}) - (y_1^2 B_{11} + 2y_1 y_2 B_{12} + y_2^2 B_{22}) \right] \frac{P}{RT} ; y_1 = 1 - y_2$$

$$\Rightarrow \ln \phi_2 = \left[(2B_{12} - B_{11}) + y_2(B_{22} - 4B_{21} + 2B_{11}) + y_2^2(2B_{12} - B_{22} - B_{11}) \right] \frac{P}{RT}$$

$$\Rightarrow \ln \phi_2 = (-65.42425311 - 355.3678887y_2 + 420.7921418y_2^2) \times \frac{80}{173.15 \times 83.1439}$$

$$y_2 \phi_2 P = p_2^S \exp \int_{p_2^S}^P \frac{v_2^S}{RT} dp \Rightarrow \ln y_2 + \ln \phi_2 + \ln P = \ln p_2^S + \int_{p_2^S}^P \frac{v_2^S}{RT} dp$$

در اینجا از نتایج بدست آمده در مساله ۵-۲ استفاده می کنیم.

$$p_2^S = 0.1392 \text{ bar} \quad \& \quad v_2^S = 27.6 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$\Rightarrow (\text{by trial \& error}): y_2 = 0.002933877902 = \frac{n_{CO_2}}{0.97 + n_{CO_2}}$$

$$\Rightarrow n_{CO_2} = 2.854235544 \times 10^{-3} \quad \& \quad n_{\text{precipitate}} = 0.03 - n_{CO_2}$$

$$\Rightarrow n_{\text{precipitate}} = 0.027145764 \text{ mol}$$

۲- انرژی آزاد گیبس اضافی یک مخلوط دوتایی مایع از رابطه $g^E = Ax_1x_2^2$ محاسبه می شود که در آن A تابع ضعیفی از دماست. ضریب اکتیویته جزء دوم در $x_2=0.9$ و 300 K برابر 1.5 می باشد. این مخلوط در 300 K و $x_1=0.3$ کاملاً تک فاز خواهد بود؟

(حل)

$$g^E = Ax_1x_2^2 = A \frac{n_1}{n} \times \frac{n_2^2}{n^2} \Rightarrow G^E = An_1 \times \frac{n_2^2}{n^2} = \frac{An_1n_2^2}{(n_1+n_2)^2}$$

$$\left(\frac{\partial G^E}{\partial n_2} \right)_{T,p,n_1} = \frac{2An_1n_2^2 - 2An_1n_2^2 \cdot n}{n^4} = 2A \frac{n_1}{n} \times \frac{n_2}{n} \frac{n^2}{n^2} - 2A \frac{n_1}{n} \frac{n_2^2}{n^2} \frac{n}{n} = RT \ln \gamma_2$$

$$\Rightarrow RT \ln \gamma_2 = 2Ax_1x_2^2 - 2Ax_1x_2^2 = 2Ax_1x_2(1-x_2) \Rightarrow RT \ln \gamma_2 = 2Ax_2x_1^2$$

$$2 \times A \times 0.1^2 \times 0.9 = 300R \ln 1.5 \Rightarrow A = \frac{50000R}{3} \ln 1.5 \approx 56.186584 \times 10^3 \text{ J/mol}$$

$$\text{شرط ناپایداری:} \left(\frac{\partial^2 g^E}{\partial x_1^2} \right)_{T,p} + RT \left(\frac{1}{x_1} + \frac{1}{x_2} \right) < 0$$

$$g^E = Ax_1x_2^2 = Ax_1(1-x_1)^2 = Ax_1 - 2Ax_1^2 + Ax_1^3 \Rightarrow \left(\frac{\partial g^E}{\partial x_1} \right) = A - 4Ax_1 + 3Ax_1^2$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial^2 g^E}{\partial x_1^2} \right) = -4A + 6Ax_1 \Rightarrow (-4A + 6Ax_1) + \frac{RT}{x_1x_2} < 0$$

$$\Rightarrow 4A - 6Ax_1 > \frac{RT}{x_1x_2} \Rightarrow A > \frac{RT}{(4-6x_1)x_1x_2} \quad \text{شرط ناپایداری}$$

$$A > \frac{8.31439 \times 250}{(4-6 \times 0.3) \times 0.3 \times 0.7} \Rightarrow A > 4.499128788 \times 10^3$$

این نامساوی برقرار است پس سیستم در $x_I=0.3$ ناپایدار است و تماماً حل نمی‌شود و در نتیجه سیستم بصورت تک فاز باقی نخواهد ماند.

۳- مقادیر پیش‌بینی شده حجم مولی و ضریب تراکم‌پذیری یک مخلوط دوتایی مایع از معادله حالت *Peng-Robinson* عبارتست از: $v=100 \text{ cm}^3/\text{mol}$ & $Z=0.25$. تغییر حجم به دلیل اختلاط، ضریب فوگاسیته اجزاء حاضر را ۱۰٪ کاهش می‌دهد. حجم مولی جدید را در این تغییر بدست آورید. (حل)

$$\begin{aligned}
 v' &= v - c \quad \& \quad c = \sum x_i c_i \Rightarrow v' = v - \sum x_i c_i \Rightarrow V' = V - \sum n_i c_i \\
 \left(\frac{\partial V'}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j,j \neq i} &= \bar{V}_i' \quad \& \quad \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j,j \neq i} = \bar{V}_i \\
 \Rightarrow \bar{V}_i' &= \bar{V}_i - c_i \\
 RT \ln \phi_i &= \int_0^P \left(\bar{V}_i - \frac{RT}{p} \right) dp \Rightarrow RT \ln \phi_i' = \int_0^P \left(\bar{V}_i' - \frac{RT}{p} \right) dp \\
 \Rightarrow RT \ln \phi_i' &= \int_0^P \left(\bar{V}_i - \frac{RT}{p} - c_i \right) dp = \int_0^P \left(\bar{V}_i - \frac{RT}{p} \right) dp - \int_0^P c_i dp \\
 \Rightarrow RT \ln \phi_i' &= RT \ln \phi_i - c_i P \Rightarrow \ln \frac{\phi_i'}{\phi_i} = \frac{-c_i P}{RT} \\
 \Rightarrow \frac{\phi_i'}{\phi_i} &= \exp\left(\frac{-c_i P}{RT}\right) \Rightarrow \frac{f_i'}{f_i} = \exp\left(\frac{-c_i P}{RT}\right) \\
 \text{for } A: \frac{f_A'}{f_A} &= \exp\left(\frac{-c_A P}{RT}\right) \quad \& \quad \text{for } B: \frac{f_B'}{f_B} = \exp\left(\frac{-c_B P}{RT}\right) \\
 \frac{0.9 f_A}{f_A} &= \exp\left(\frac{-c_A P}{RT}\right) \quad \& \quad \frac{0.9 f_B}{f_B} = \exp\left(\frac{-c_B P}{RT}\right) \\
 \Rightarrow 0.9 &= \exp\left(\frac{-c_A P}{RT}\right) \Rightarrow \ln 0.9 = \frac{-c_A P}{RT} \quad \& \quad \ln 0.9 = \frac{-c_B P}{RT} \Rightarrow c_A = c_B \\
 \frac{Pv}{RT} = z &\Rightarrow \frac{P}{RT} = \frac{z}{v} = \frac{0.25}{100} = 1/400 \Rightarrow \ln 0.9 = -c_A \times \frac{1}{400} \\
 \Rightarrow c_A &= c_B = 42.14420626 \text{ cm}^3/\text{mol} \\
 v' &= v - \sum x_i c_i = v - (c_A x_A + c_B x_B) = v - c_A = 100 - 42.144 = 57.85579374 \text{ cm}^3/\text{mol}
 \end{aligned}$$

۴- مخلوط مایع شامل A و B در ترکیب درصد برابر از این دو جزء دارای دمای اختلاط‌پذیری 250 K می‌باشد. حلالیت گاز C در 10°C و 30 bar در مایع A برابر 1% مولی است. ثابت هنری گاز C در

$10^{\circ}C$ و 0.05 bar در مایع B برابر 5000 bar است ($\bar{v}_c^{\infty} = 30 \text{ cm}^3 / \text{mol}$). ضریب تراکم پذیری گاز C در $10^{\circ}C$ از رابطه $z = 1 - 6.728 \times 10^{-3} P - 7.52 \times 10^{-6} P^2$ بدست می آید که در آن P بر حسب bar می باشد. حلالیت گاز C را در مخلوط حاوی 20% مولی ماده A و 80% مولی ماده B در $10^{\circ}C$ و 30 bar بیابید.

حل) با توجه به وجود دمای اختلاط پذیری در ترکیب درصد برابر از دو جزء نتیجه می گیریم:
 $g^E = A x_1 x_2$

$$T^C = \frac{A}{2R} \Rightarrow A = 2T^C R = 500R$$

در تمام موارد فرض می کنیم فاز بخار فقط از جزء C تشکیل شده است.

$$\Rightarrow y_c = 1$$

$$\phi_C y_C P = H_{c, \text{solvent}} x_C \Rightarrow \phi_C P = H_{c, \text{solvent}} x_C$$

$$\ln \phi = \int_0^P \frac{z-1}{p} dp = \int_0^P (-6.72 \times 10^{-3} - 7.52 \times 10^{-6} p) dp = -6.72 \times 10^{-3} P - \frac{7.52 \times 10^{-6}}{2} P^2$$

$$@ P = 30 \text{ bar} \Rightarrow \ln \phi_C = -0.204984 \Rightarrow \phi_C = 0.8146603509$$

$$\phi_C P = H_{C,A} x_C \Rightarrow 0.8146603509 \times 30 = H_{C,A} \times 0.01 \Rightarrow H_{C,A} = 2443.981053 \text{ bar}$$

$$\left(\frac{\partial \ln H_{i, \text{solvent}}}{\partial p} \right) = \frac{\bar{v}_i^{\infty}}{RT} \Rightarrow d \ln H_{C,B} = \frac{\bar{v}_C^{\infty}}{RT} dp \Rightarrow \int_{\ln 5000}^{\ln H_{C,B}} d \ln H_{C,B} = \int_{0.05}^{30} \frac{\bar{v}_C^{\infty}}{RT} dp$$

$$\Rightarrow \ln H_{C,B} - \ln 5000 = \frac{30(30 - 0.05)}{83.1439 \times 283.15} \Rightarrow \ln H_{C,B} = 8.555358706 \text{ bar}$$

$$\Rightarrow H_{C,B} = 5194.515861 \text{ bar}$$

To calculate solubility C in A & B , we use equation 10-55 and assume

$$\Delta = 0 \text{ \& } q_r = q_i = \dots = 1 \quad \& \quad g_B^E = A x_A x_B = A x_i x_j$$

$$\Rightarrow \ln H_{r,m} = \sum_{\substack{i=1 \\ (i \neq r)}}^m x_i \ln H_{r,i} - \frac{1}{2} \sum_{\substack{i=1 \\ (i, j \neq r)}}^m \sum_{j=1}^m \frac{A x_i x_j}{RT}$$

$$\Rightarrow \ln H_{C,M} = \sum_{i=1}^2 x_i \ln H_{c,i} - \frac{A}{2RT} \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 x_i x_j = \sum_{i=1}^2 x_i \ln H_{c,i} - \frac{A}{2RT} \times 1$$

$$\Rightarrow \ln H_{C,M} = x_A \ln H_{c,A} + x_B \ln H_{C,B} - \frac{2RT_C}{2RT}$$

$$\Rightarrow \ln H_{C,M} = 0.2 \times \ln 2443.981053 + 0.8 \times \ln 5194.515861 - \frac{250}{283.15}$$

$$\Rightarrow \ln H_{C,M} = 7.521639433 \Rightarrow H_{C,M} = 1847.593819 \text{ bar}$$

$$\phi_C P = H_{C,M} x_C \Rightarrow 0.8146603509 \times 30 = 1847.593819 \times x_C$$

$$\Rightarrow x_C = 0.01322791312$$

۵- مخلوط مایعی شامل n -هگزان، بنزن و $20\text{mol}\%$ ماده A داریم. در دمای 240 K ماده A بصورت جامد رسوب می کند. ترکیب درصد مخلوط را بیابید. داده ها عبارتند از:

$$\delta_A = 20.2 \left(\frac{\text{J}}{\text{cm}^3} \right)^{1/2}, v_A^L = 110 \text{ cm}^3/\text{mole}, h_{m,A}^f = 10000 \text{ J/mol}, T_{m,A} = 280 \text{ K}$$

	$\delta (\text{J/cm}^3)$	$v^L (\text{cm}^3/\text{mol})$
<i>n-hexane (3)</i>	14.9	132
<i>Benzene (2)</i>	18.8	89
<i>A (1)</i>	20.2	110

(حل)

$$\ln \frac{f_1^L}{f_1^S} = \frac{\Delta h^f}{RT_i} \left(\frac{T_i}{T} - 1 \right) = \frac{10000}{8.31499 \times 280} \left(\frac{280}{240} - 1 \right) = \overbrace{\frac{10000}{8.31439 \times 240 \times 7}}^{\alpha}$$

$$\Rightarrow f_1^L = f_1^S \exp(\alpha) \quad \& \quad f_1^L \gamma_1 x_1 = f_1^S \Rightarrow f_1^S \exp(\alpha) \gamma_1 x_1 = f_1^S$$

$$\Rightarrow \exp(\alpha) \gamma_1 x_1 = 1 \Rightarrow \frac{10000}{8.31439 \times 240 \times 7} + \ln \gamma_1 + \ln x_1 = 0$$

اکنون باید $\ln \gamma_1$ را بصورت تابعی از x_1 تعریف کنیم.

$$\ln \gamma_1 = \frac{v_1}{RT} [A_{12} \Phi_2^2 + A_{13} \Phi_3^2 + (A_{12} + A_{23} - A_{23}) \Phi_2 \Phi_3]$$

$$A_{ij} = (\delta_i - \delta_j)^2 + 2l_{ij} \delta_i \delta_j \quad \text{assume } l_{ij} \approx 0 \Rightarrow A_{ij} = (\delta_i - \delta_j)^2$$

$$\Phi_i = \frac{0.2 \times 110}{0.2 \times 110 + x_B \times 89 + (0.8 - x_B) \times 132} \quad \& \quad \Phi_2 = \frac{89x_B}{V} \quad \& \quad \Phi_3 = \frac{(0.8 - x_B) \times 132}{V}$$

$$V = 0.2 \times 110 + 89x_B + (0.8 - x_B) \times 132$$

$$A_{12} = (\delta_1 - \delta_2)^2 = (20.2 - 18.8)^2 = 1.4^2$$

$$A_{13} = (\delta_1 - \delta_3)^2 = (20.2 - 14.9)^2 = 5.3^2$$

$$A_{23} = (\delta_2 - \delta_3)^2 = (18.8 - 14.9)^2 = 3.9^2$$

$$\ln \gamma_1 = \frac{110}{8.31439 \times 240} \left[\left(\frac{89 \times 1.4 \times x_B}{V} \right) + \left(\frac{132 \times 5.3(0.8 - x)}{V} \right)^2 + \left(1.4^2 + 5.3^2 - 3.9^2 \right) \times \frac{89 \times 132 \times x(0.8 - x)}{V^2} \right]$$

$$\text{we know: } \frac{10000}{8.31439 \times 7 \times 240} + \ln \gamma_1 + \ln 0.2 = 0$$

$$\text{By trial \& error: } x_B = 0.1143565638$$

۶- حلالیت گاز B در 50°C و 1 bar در ارتوزایلن برابر 0.01 mol% می باشد. حلالیت این گاز را در ارتوزایلن در همین دما و فشار 5000 psia محاسبه کنید. ضریب تراکم پذیری گاز B در این دما از رابطه $z = 1 - 6 \times 10^{-4} P - 4 \times 10^{-6} P^2$ (P in bar) بدست می آید. فرض کنید ارتوزایلن غیرفرار است. حجم جزئی مولی گاز B در این حلال و در رقت بینهایت برابریست با $30 \text{ cm}^3/\text{mol}$ (حل)

$$\begin{aligned}\phi_B y_B P &= H_{B,\text{solvent}} x_B \quad (\text{assume } y_B \approx 1) \Rightarrow \phi_B P = H_{B,\text{solvent}} x_B \\ \text{at } P &= 1 \text{ bar assume } (\phi_B \approx 1, \text{idea gas}) \Rightarrow 1 = H_{B,\text{solvent}} \times 1 \times 10^{-4} \\ \Rightarrow H_{B,\text{solvent}} &= 10^4 \text{ bar at } (P = 1 \text{ bar} \text{ \& } T = 20^\circ\text{C}) \\ \left(\frac{\partial \ln H}{\partial p} \right) &= \frac{v_i^\infty}{RT} \Rightarrow d \ln H_{i,\text{solvent}} = \frac{\bar{v}_i^\infty}{RT} dp \\ \Rightarrow \int_{10^4}^H d \ln H_{B,\text{solvent}} &= \int_1^{p_2} \frac{\bar{v}_B^\infty}{RT} dp \Rightarrow \ln H_B - \ln 10^4 = \frac{30(-1 + 5000 \times 1.01325/14.7)}{83.1439 \times 323.15} \\ \Rightarrow H_{B,\text{solvent}} &= 14677.07948 \text{ bar (at } p_2 = 344.6 \text{ bar and } T = 50^\circ\text{C}) \\ \ln \phi_B &= \int_0^P \frac{z-1}{p} dp = \int_0^{p_2} (-b \times 10^{-4} - 4 \times 10^{-6} p) dp = -6 \times 10^{-4} p_2 - 2 \times 10^{-6} p_2^2 \\ \Rightarrow \phi_B &= 0.641245364 \text{ \& } \phi_B P = H_B x_B \Rightarrow x_B = 0.01505753476\end{aligned}$$

روش دوم:

$$\ln \frac{f_2}{x_2} = \ln H_{2,1}^{p_1^s} + \frac{v_2^\infty (P - p_1^s)}{RT} \text{ \& } f_2 = x_2 H_2 \Rightarrow \ln H_{2,1} = \ln H_{2,1}^{p_1^s} + \frac{\bar{v}_2^\infty (P - p_1^s)}{RT}$$

با توجه به غیرفرار بودن ارتوزایلن:

$$\begin{aligned}\Rightarrow p_1^s &\approx 0 \\ \Rightarrow \ln \frac{1}{10^{-4}} &= \ln H_{2,1}^{p_1^s} + \frac{30 \times 5000 \times 1.01325}{83.1439 \times 323.15 \times 14.7} \\ \ln H_{2,1}^{p_1^s} &= 9.209109534 \quad (p_1 = 1 \text{ bar, therefore: } \phi_1 = 1 \Rightarrow f = P) \\ \ln H_{2,1} &= \ln H_{2,1}^{p_1^s} + \frac{30 \times 5000 \times 1.01325}{83.1439 \times 323.15 \times 14.7} \Rightarrow H_{2,1} = 14675.40249 \text{ bar} \\ \phi_B P &= H_B x_B \Rightarrow 0.641245364 \times \frac{5000 \times 1.01325}{14.7} = 14675.40249 \times x_B \\ \Rightarrow x_B &= 0.01505925541\end{aligned}$$

۷- آیا مخلوط 50 mol% تولوئن در سیکلو هگزان در دمای -50°C تشکیل فاز جامد می دهد؟ مخلوط حاصل از قواعد مربوط به محلولهای منظم تبعیت می کند.

	Melting point ($^{\circ}\text{C}$)	Δh_f (J/mol)
Toluene	-95	6623
Cyclo hexane	6.7	2667

(حل)

$$RT \ln \gamma_T = v_T \Phi_C^2 [\delta_T - \delta_C]^2 \Rightarrow 8.31439T \ln \gamma_T = 107 \left(\frac{109}{109 + 107} \right)^2 (18.2 - 16.8)^2$$

$$RT \ln \gamma_T = v_T \Phi_C^2 [\delta_T - \delta_C]^2 \Rightarrow 8.31439T \ln \gamma_T = 109 \left(\frac{107}{109 + 107} \right)^2 (18.2 - 16.8)^2$$

$$\Rightarrow \ln \gamma_T = \frac{6.42329185}{T} \quad \& \quad \ln \gamma_C = \frac{6.305394018}{T}$$

$$\ln \frac{f_T^L}{f_T^S} = \frac{\Delta h_T^f}{RT_{t,T}} \left(\frac{T_{t,T}}{T} - 1 \right) \quad \& \quad f_T^S = x_2 \gamma_2 f_T^L \Rightarrow \frac{f_T^L}{f_T^S} = \frac{1}{x_2 \gamma_2}$$

$$\Rightarrow -\ln x_2 - \ln \gamma_2 = \frac{\Delta h_T^f}{RT_{t,T}} \left(\frac{T_{t,T}}{T} - 1 \right)$$

$$\Rightarrow -\ln 0.5 - \frac{6.42329185}{T} = \frac{6623}{8.31439 \times 178.15} \left(\frac{148.18}{T} - 1 \right)$$

$$\Rightarrow \frac{802.9940166}{T} = 5.164495846 \Rightarrow T = 155.4835245 \text{ K} = -117.666^{\circ}\text{C} < -50^{\circ}\text{C}$$

پس تولوئن رسوب نمی‌کند.

$$-\ln x_c - \ln \gamma_c = \frac{\Delta h_T^f}{RT_{t,T}} \left(\frac{T_{t,T}}{T} - 1 \right)$$

$$\Rightarrow -\ln 0.5 - \frac{6.305394018}{T} = \frac{2667}{8.31439 \times 279.85} \left(\frac{279.85}{T} - 1 \right)$$

$$\Rightarrow \frac{327.0748665}{T} = 1.839365414 \Rightarrow T = 177.8192435 \text{ K} = -95.3^{\circ}\text{C} < -50^{\circ}\text{C}$$

پس cyclo-hexane نیز رسوب نمی‌کند و در نتیجه اصلاً رسوب تشکیل نمی‌شود.

۸- یک مول مخلوط گازی دوجزئی حاوی اتیلن و آرگون در 40°C در ظرفی با حجم ثابت قرار می‌گیرد. ترکیب درصدی که بالاترین فشار را می‌دهد، محاسبه کنید. از ضرائب ویریال بیشتر از دو صرف‌نظر کنید.

(حل)

	P_c (bar)	v_c (cm^3/mol)	T_c (K)	ω	$z_c = P_c v_c / RT_c$
Ethylene	50.4	129	282.4	0.085	0.276901407
Argon	48.7	74.9	150.8	-0.004	0.2909236619

$$T_{c12} = (T_{c1}T_{c2})^{1/2} = (282.4 \times 150.8)^{1/2} = 206.3635627 \text{ K}$$

$$\omega_{12} = \frac{1}{2}(\omega_1 + \omega_2) = \frac{1}{2}(0.085 - 0.004) = 0.0405$$

$$z_{c12} = \frac{1}{2}(z_{c1} + z_{c2}) = \frac{1}{2}(0.276901407 + 0.2909236619) = 0.2839125345$$

$$v_{c12} = \frac{1}{8}(v_{c1}^{1/3} + v_{c2}^{1/3})^3 = \frac{1}{8}(129^{1/3} + 74.9^{1/3})^3 = 99.51232675 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$P_{c12} = \frac{z_{c12}RT_{c12}}{v_{c12}} = \frac{0.2839125345 \times 83.1439 \times 206.3635627}{99.51232675} = 48.95207379 \text{ bar}$$

$$F^{(\circ)}\left(\frac{T}{T_c}\right) = 0.1445 - \frac{0.33}{T_R} - \frac{0.1385}{T_R^2} - \frac{0.0121}{T_R^3} - \frac{0.000607}{T_R^8} \Rightarrow \begin{cases} F_{11}^{(\circ)} = -0.2748702216 \\ F_{22}^{(\circ)} = -4.788518838 \times 10^{-2} \\ F_{12}^{(\circ)} = -0.136598562 \end{cases}$$

$$F^{(1)}\left(\frac{T}{T_c}\right) = 0.0637 + \frac{0.331}{T_R^2} - \frac{0.423}{T_R^3} - \frac{0.008}{T_R^8} \Rightarrow \begin{cases} F_{11}^{(1)} = 1.91614034210^{-2} \\ F_{22}^{(1)} = 9.319772624 \times 10^{-2} \\ F_{12}^{(1)} = 8.610444669 \times 10^{-2} \end{cases}$$

$$\frac{BP_c}{RT_c} = F^{(\circ)}\left(\frac{T}{T_c}\right) + \omega F^{(1)}\left(\frac{T}{T_c}\right) \Rightarrow \begin{cases} B_{11} = -127.294961 \text{ cm}^3/\text{mol} \\ B_{22} = -12.42142998 \text{ cm}^3/\text{mol} \\ B_{12} = -46.65598289 \text{ cm}^3/\text{mol} \end{cases}$$

$$z = 1 + \frac{BP}{RT} \Rightarrow \frac{Pv}{RT} = 1 + \frac{BP}{RT} \Rightarrow \frac{v}{RT} \left(\frac{\partial P}{\partial y_1} \right) = \frac{1}{RT} \left(B \frac{\partial P}{\partial y_1} + P \frac{\partial B}{\partial y_1} \right)$$

$$\frac{\partial P}{\partial y_1} = 0 \Rightarrow \frac{\partial B}{\partial y_1} = 0 \quad \& \quad B = y_1^2 B_{11} + 2y_1 y_2 B_{12} + y_2^2 B_{22}$$

$$\Rightarrow B = y_1^2 B_{11} + 2y_1 B_{12} - 2y_1^2 B_{12} + B_{22} + y_1^2 B_{22} - 2y_1 B_{22}$$

$$\Rightarrow \frac{\partial B}{\partial y_1} = 2y_1 B_{11} + 2B_{12} - 4y_1 B_{12} + 2y_1 B_{22} - 2B_{22} = 0$$

$$\Rightarrow y_1 = \frac{B_{22} - B_{12}}{B_{11} - 2B_{12} + B_{22}}$$

می‌دانیم که محدوده تغییرات y_1 از صفر تا یک می‌باشد. همان طور که در جدول تغییر علامت مشاهده می‌شود، در فاصله صفر تا یک، تابع همواره صعودی می‌باشد. در نتیجه ماکزیمم فشار زمانی اتفاق می‌افتد که $y_1 = 1$ باشد، یعنی ماده مورد نظر خالص باشد.

۹- حلالیت آرگون در $10^\circ C$ و 400 bar را در حلالی غیرفرار با پارامتر حلالیت $20 \text{ (Jcm}^{-3})^{1/2}$ و حجم مولی $250 \text{ cm}^3/\text{mol}$ در دمای $25^\circ C$ محاسبه کنید. داده‌های مورد نیاز برای آرگون عبارتند از:
 $T_C=150.8 \text{ K}$ & $P_C=48.7 \text{ bar}$ & $v_C=74.9 \text{ cm}^3/\text{mol}$ & $w=-0.004$

(حل)

$$v^L = 57.1 \text{ cm}^3/\text{mole} \quad \& \quad \delta_2 = 10.9 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$$

$$\frac{T}{T_C} = \frac{283.15}{150.8} = 1.87765252 \Rightarrow (\text{from fig 10-13}): \frac{f^L}{P_C} = 5.3 \Rightarrow f^L = 5.3 \times 48.7$$

$$\Rightarrow f_{\text{pure},2}^L (\text{from fig 10-13}) = 258.11 \text{ bar}$$

$$\Rightarrow f_{\text{pure},2}^L = 258.11 \exp \left[\frac{57.1(400 - 1.01325)}{83.1439 \times 283.15} \right] = 679.3264504 \text{ bar}$$

برای محاسبه ضرائب دوم ویريال از روابط Tsionopoulos استفاده می‌کنیم:

$$F^{(o)} \left(\frac{T}{T_C} \right) = 0.1445 - \frac{0.33}{T_R} - \frac{0.1385}{T_R^2} - \frac{0.0121}{T_R^3} - \frac{0.000607}{T_R^8}$$

$$F^{(i)} \left(\frac{T}{T_C} \right) = 0.0637 + \frac{0.331}{T_R^2} - \frac{0.423}{T_R^3} - \frac{0.008}{T_R^8}$$

$$\Rightarrow F^{(o)} \left(\frac{T}{T_C} \right) = -7.236747144 \times 10^{-2} \quad \& \quad F^{(i)} \left(\frac{T}{T_C} \right) = 9.363441466 \times 10^{-2}$$

$$\frac{BP_C}{RT_C} = F^{(o)} \left(\frac{T}{T_C} \right) + \omega F^{(i)} \left(\frac{T}{T_C} \right) \Rightarrow B = -18.72785612 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$\ln \phi = \int_0^P \frac{z-1}{p} dp = \int_0^P \frac{B}{RT} dp = \frac{BP}{RT} \Rightarrow f_2^G = P \exp \left(\frac{BP}{RT} \right)$$

$$\Rightarrow f_2^G = 400 \times \exp \left(\frac{400 \times (-18.72785612)}{83.1439 \times 283.15} \right) \Rightarrow f_2^G = 290.9827164 \text{ bar}$$

$$\frac{1}{x_2} = \frac{f_{\text{pure}}^L}{f_2^G} \exp \left[\frac{v_2^L (\delta_1 - \delta_2)^2}{RT} \Phi_2^2 \right]$$

$$\Rightarrow \frac{1}{x_2} = \frac{679.3264504}{290.9827164} \times \exp \left[\frac{57.1(20 - 10.9)^2}{8.31439 \times 283.15} \times \left(\frac{(1-x) \times 250}{x_2 \times 57.1 + (1-x_2) \times 250} \right)^2 \right]$$

$$\Rightarrow \text{by trial \& error : } x_2 = 0.06092503781$$

۱۰- ماده آروماتیک با حلال B در $x_A=0.2$ تشکیل محلولی ایده‌آل می‌دهد. در $5^\circ C$ A تشکیل رسوب می‌دهد. نقطه اوتکتیک مخلوطی شامل دو ماده C A با دارای نقطه ذوب $10^\circ C$ و گرمای ذوب 20000 J/mol را پیدا کنید.

(حل)

$$\ln \frac{1}{x_A} = \frac{\Delta h_A^f}{RT_{t,A}} \left(\frac{T_{t,A}}{T} - 1 \right) \Rightarrow \ln \frac{1}{0.2} = \frac{20000}{8.31439 \times T_t} \left(\frac{T_t}{278.15} - 1 \right) \Rightarrow T_{t,A} = 341.7509169 \text{ K}$$

$$\text{At eutectic point:} \begin{cases} \ln \frac{1}{x_A} = \frac{\Delta h_A^f}{RT_{t,A}} \left(\frac{T_{t,A}}{T} - 1 \right) \\ \ln \frac{1}{x_C} = \frac{\Delta h_C^f}{RT_{t,C}} \left(\frac{T_{t,C}}{T} - 1 \right) \end{cases}$$

$$\frac{R}{\Delta h^f} \ln \frac{1}{x_A} = \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{t,A}} \Rightarrow \frac{R}{\Delta h^f} \ln \frac{1}{x_A} + \frac{1}{T_{t,A}} = \frac{1}{T}$$

$$\frac{R}{\Delta h^f} \ln \frac{1}{x_A} = \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{t,c}} \Rightarrow \frac{R}{\Delta h^f} \ln \frac{1}{1-x_A} + \frac{1}{T_{t,c}} = \frac{1}{T}$$

$$\Rightarrow \frac{R}{\Delta h^f} \ln \frac{1}{1-x_A} + \frac{1}{T_{t,A}} = \frac{R}{\Delta h^f} \ln \frac{1}{1-x_A} + \frac{1}{T_{t,c}}$$

$$\Rightarrow \frac{R}{\Delta h^f} \left(\ln \frac{1}{x_A} - \ln \frac{1}{1-x_A} \right) = \frac{1}{T_{t,c}} - \frac{1}{T_{t,A}}$$

$$\Rightarrow \ln \frac{1-x_A}{x_A} = \frac{\Delta h^f (T_{t,A} - T_{t,c})}{RT_{t,A} T_{t,c}} \Rightarrow \frac{1}{x_A} - 1 = \exp \left[\frac{\Delta h^f (T_{t,A} - T_{t,c})}{RT_{t,A} T_{t,c}} \right]$$

$$\Rightarrow x_A = \frac{1}{1 + \exp \left[\frac{\Delta h^f (T_{t,A} - T_{t,c})}{RT_{t,A} T_{t,c}} \right]} \quad \& \quad T = \frac{1}{\frac{R}{\Delta h^f} \ln \frac{1}{x_A} + \frac{1}{T_{t,A}}}$$

$$\Rightarrow x_A = \frac{1}{1 + \exp \left[\frac{20000(341.7509169 - 283.15)}{8.31439 \times 341.7509169 \times 283.15} \right]} \Rightarrow x_A = 0.188968643$$

$$T = \frac{1}{\frac{R}{\Delta h^f} \ln \frac{1}{x_A} + \frac{1}{T_{t,A}}} \Rightarrow T = 276.3370767^{\text{K}} = 3.1870767^{\circ\text{C}}$$

۱۱- مخلوط مایع سه جزئی با ترکیب درصد $x_1 = 0.2$ & $x_2 = 0.3$ & $x_3 = 0.5$ در 200°C مفروض است. فشار بخار جزء 1 در این دما برابر 400 kPa است. فشار جزئی ماده 1 را فاز بخار در تعادل با فاز مایع را در دمای 200°C پیدا کنید. داده‌های زیر موجود است:

- 1- The vapour pressure of component 1,2&3 at 100°C are 40.70 & 90 kPa
- 2- Components 1&2 make azeotrope at 100°C and total pressure 94.88 kPa
- 3- The saturation pressure of an equal mixture of 1&3 at 100°C is 97.5 kPa
- 4- A mixture of 2&3 has an upper consolute temperature of 250°C at $x_2 = x_3$

(حل)

$$1 \& 2 \text{ make azeotrop } \alpha_{2,1} = \frac{y_2}{x_2} \times \frac{x_1}{y_1} = 1$$

$$Py_1\phi_1 = x_1\gamma_1p_1^s$$

$$Py_1\phi_1 = x_1\gamma_1p_1^s \Rightarrow \frac{y_2}{x_2} = \frac{\gamma_2p_2^s}{P\phi_2} \& \frac{x_1}{y_1} = \frac{P\phi_1}{\gamma_1p_1^s} \quad (\text{assume } \phi_1 \approx \phi_2 \approx 1)$$

$$\Rightarrow \frac{\gamma_2p_2^s}{P} \times \frac{P}{\gamma_1p_1^s} = 1 \Rightarrow \gamma_2p_2^s = \gamma_1p_1^s \Rightarrow \frac{\gamma_2}{\gamma_1} = \frac{p_1^s}{p_2^s}$$

$$P = x_1\gamma_1p_1^s + x_2\gamma_2p_2^s = \gamma_1p_2^s(x_1 + x_2) = \gamma_1p_1^s \Rightarrow 94.88 = \gamma_1 \times 40 \Rightarrow \gamma_1 = \frac{94.88}{40}$$

$$\frac{\gamma_2}{\gamma_1} = \frac{p_1^s}{p_2^s} \Rightarrow \ln\left(\frac{\gamma_2}{\gamma_1}\right) = \ln\left(\frac{40}{70}\right) \Rightarrow \ln\gamma_2 - \ln\gamma_1 = \ln\frac{4}{7}$$

$$\text{Assume: } g^E/RT = A'_{12}x_1x_2 + A'_{13}x_1x_3 + A'_{23}x_2x_3$$

$$\begin{cases} \ln\gamma_1 = A'_{12}x_2^2 + A'_{13}x_3^2 + (A'_{12} + A'_{13} - A'_{23})x_2x_3 \\ \ln\gamma_2 = A'_{12}x_1^2 + A'_{23}x_3^2 + (A'_{12} + A'_{23} - A'_{13})x_1x_3 \\ \ln\gamma_3 = A'_{13}x_2^2 + A'_{23}x_3^2 + (A'_{13} + A'_{23} - A'_{12})x_1x_2 \end{cases}$$

$$\Rightarrow A'_{12}x_1^2 - A'_{12}x_2^2 = \ln\frac{4}{7} \Rightarrow A'_{12}(x_1 + x_2)(x_1 - x_2) = \ln\frac{4}{7} \Rightarrow A'_{12}(1 - 2x_2) = \ln\frac{4}{7}$$

$$\gamma_1 = \frac{94.88}{40} \Rightarrow \ln\gamma_1 = A'_{12}x_2^2 = \ln\frac{94.88}{40}$$

$$\Rightarrow \frac{1}{1-2x_2} \times \ln\left(\frac{4}{7}\right) \times x_2^2 = \ln\frac{94.88}{40} \Rightarrow x_2 = 0.627598 \Rightarrow A'_{12} = 2.192886205$$

$$x_1 = x_3 = 0.5 \quad \& \quad P = x_1\gamma_1p_1^s + x_3\gamma_3p_3^s \Rightarrow P = x_1\gamma_1(p_1^s + p_3^s)$$

$$\Rightarrow 97.5 = 0.5 \times \exp(A'_{13} \times 0.5^2)(40 + 90) \Rightarrow A'_{13} = 1.621860432$$

$$T^C = \frac{A}{2R} \& A'_{23} = \frac{A}{2R} \Rightarrow A'_{23} = \frac{2RT^C}{RT} = \frac{2T^C}{T} = \frac{2 \times (250 + 273.15)}{100 + 273.15}$$

$$\Rightarrow A'_{23} = 2.803966233$$

تمام این ثابتها در دمای 100°C محاسبه شده‌اند، و برای آنکه $\ln\gamma_1$ را در دمای 200°C محاسبه کنیم، باید

از رابطه $\ln\gamma \propto \frac{1}{T}$ استفاده نمائیم.

$$\frac{\ln\gamma_{100}}{\ln\gamma_{200}} = \frac{473.15}{373.15}$$

$$\frac{1}{\ln\gamma_{200}} \left[2.192886205 \times 0.3^2 + 1.621860432 \times 0.5^2 + (2.192886205 + 1.621860432 - 2.803966233) \times 0.3 \times 0.5 \right] = \frac{473.15}{373.15}$$

$$\Rightarrow (\ln\gamma_1)_{200^\circ\text{C}} = 0.5949910284 \Rightarrow \gamma_1 = 1.813014679$$

$$Py_1 = x_1\gamma_1p_1^s \Rightarrow \bar{P}_1 = 0.2 \times 400 \times 1.813014679 \Rightarrow \bar{P}_1 = 145.0411743 \text{ kPa}$$

۱۲- مخلوط گازی دوجزئی با مولهای برابر از A و B با روغنی غیرفرار در 200C و 100 bar در تعادل قرار دارد. ضریب تراکم پذیری مخلوط گازی از رابطه $z = 1 - 6.5 \times 10^{-3} P - 7.5 \times 10^{-5} P^2$ بدست می آید که در آن P بر حسب bar است. حلالیت گاز در این روغن کم و ثابت هنری برای ماده A برابر 1000 bar و برای ماده B برابر 500 bar می باشد. اگر کسر مولی A در مایع 0.01 باشد، غلظت B در روغن را بیابید. از اثرات فشار بر ثابت هنری صرف نظر کنید.

(حل)

$$y_A \phi_A P = x_A H_{A,oil} \Rightarrow 0.5 \times \phi_A \times 100 = 0.01 \times 1000 \Rightarrow \phi_A = 0.2$$

$$\ln \phi_m = \int_0^P \frac{z-1}{p} dp = \int_0^{100} (-6.5 \times 10^{-3} - 7.5 \times 10^{-5} p) dp = -6.5 \times 10^{-3} \times 100 - \frac{7.5 \times 10^{-5} \times 100^2}{2}$$

$$\Rightarrow \ln \phi_m = -1.025$$

$$\ln \phi_m = y_A \ln \phi_A + y_B \ln \phi_B \Rightarrow -1.025 = 0.5(\ln 0.2 + \ln \phi_B)$$

$$\Rightarrow \ln \phi_B = -0.4405620876 \Rightarrow \phi_B = 0.6436745179$$

$$y_B \phi_B P = x_B H_{A,oil} \Rightarrow 0.5 \times 0.6436745179 = x_B \times 500 \Rightarrow x_B = 0.06436745179$$

۱۳- مخلوط گازی شامل 5% دی اکسید کربن و 95% آرگون در 1000C- در تعادل با دی اکسید کربن مایع قرار دارد. فشار مخلوط را بیابید.

(حل)

	$P_c (bar)$	$T_c (K)$	$v_c (cm^3/mol)$	ω	$z_c = P_c v_c / RT_c$
Argon	48.7	150.8	74.9	-0.004	0.2909236619
CO ₂	73.8	304.2	94	0.225	0.2742802987

$$T_{c12} = (T_{c1} T_{c2})^{1/2} = (304.2 \times 156.8)^{1/2} = 214.1806714$$

$$\omega_{12} = \frac{1}{2}(\omega_1 + \omega_2) = \frac{1}{2}(0.225 - 0.004) = 0.1105$$

$$z_{c12} = \frac{1}{2}(z_{c1} + z_{c2}) = \frac{1}{2}(0.2909236619 + 0.2742802987) = 0.282601979$$

$$v_{c12} = \frac{1}{8}(v_{c1}^{1/3} + v_{c2}^{1/3})^3 = \frac{1}{8}(94^{1/3} + 74.9^{1/3})^3 = 84.0888124 \text{ cm}^3/mol$$

$$P_{c12} = \frac{z_{c12} RT_{c12}}{v_{c12}} = 59.84772518 \text{ bar}$$

$$F^{(o)}\left(\frac{T}{T_C}\right) = 0.1445 - \frac{0.33}{T_R} - \frac{0.1385}{T_R^2} - \frac{0.0121}{T_R^3} - \frac{0.000607}{T_R^8} \Rightarrow \begin{cases} F_{11}^{(o)} = -0.2561508853 \\ F_{22}^{(o)} = -0.9834555644 \\ F_{12}^{(o)} = -0.5018437801 \end{cases}$$

$$F^{(i)}\left(\frac{T}{T_C}\right) = 0.0637 + \frac{0.331}{T_R^2} - \frac{0.423}{T_R^3} - \frac{0.008}{T_R^8} \Rightarrow \begin{cases} F_{11}^{(i)} = 3.268420837 \times 10^{-2} \\ F_{22}^{(i)} = -1.934503774 \\ F_{12}^{(i)} = -0.2742866446 \end{cases}$$

$$\frac{P_C B}{RT_C} = F^{(o)}\left(\frac{T}{T_C}\right) + \omega F^{(i)}\left(\frac{T}{T_C}\right) \Rightarrow \begin{cases} B_{11} = -65.98120404 \text{ cm}^3/\text{mol} \\ B_{22} = -486.2163944 \text{ cm}^3/\text{mol} \\ B_{12} = -158.3430805 \text{ cm}^3/\text{mol} \end{cases}$$

$$\ln \phi_{CO_2}^S = \int_0^{p^S} \frac{z-1}{p} dp = \frac{B_{22} p_2^S}{RT} \Rightarrow \phi_{CO_2}^S = \exp\left(\frac{B_{22} p_2^S}{RT}\right)$$

$$\ln \phi_2 = \left[2 \sum_{j=1}^2 y_j B_{21} - (y_1^2 B_{11} + 2 y_1 y_2 B_{12} + y_2^2 B_{22}) \right] \frac{P}{RT}$$

$$\Rightarrow \ln \phi_2 = \left[\frac{2 \times 0.95 \times (-158.3430805) + 2 \times 0.05 \times (-486.2163944) + 0.95^2 \times 65.98120404 + 0.05^2 \times 486.2163944}{2 \times 0.05 \times 0.95 \times 158.3430805 + 0.05^2 \times 486.2163944} \right] \frac{P}{RT}$$

$$\Rightarrow \ln \phi_2 = -1.900947202 \times 10^{-2} P \Rightarrow \phi_2 = \exp(-1.900947202 \times 10^{-2} P)$$

$$p_{CO_2}^S \phi_{CO_2}^S \exp \int_{p^S}^P \frac{v^S}{RT} dp = \phi_{CO_2} y_{CO_2} P$$

$$\Rightarrow 0.1392 \times \exp\left(\frac{0.1392 \times (-486.2163944)}{83.1439 \times 173.15}\right) \times \exp\left[\frac{27.6(P - 0.1392)}{83.1439 \times 173.15}\right] = \dots$$

$$\exp(-1.900947202 \times 10^{-2} P) \times P \times 0.05 \Rightarrow P = 275.5605564 \text{ bar}$$

۱۴- اثبات کنید رابطه زیر در نقطه آزنوتروپ برقرار است:

$$P = p_1^{sat} x_1 + p_2^{sat} x_2 + \beta y_2^2 x_1 p_1^{sat} + \beta y_1^2 x_2 p_2^{sat}$$

(حل)

$$P = x_1 \gamma_1 p_1^{sat} + x_2 \gamma_2 p_2^{sat} \quad \& \quad \ln \gamma_1 = \frac{A}{RT} x_2^2 \quad \& \quad \ln \gamma_2 = \frac{A}{RT} x_1^2$$

$$\Rightarrow \gamma_1 = \exp\left(\frac{A}{RT} x_2^2\right) \quad \& \quad \gamma_2 = \exp\left(\frac{A}{RT} x_1^2\right) \quad \text{we Know: } e^x = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^n}{n!}$$

$$\Rightarrow \exp\left(\frac{A}{RT} x_2^2\right) \approx 1 + \frac{A}{RT} x_2^2 \quad \& \quad \exp\left(\frac{A}{RT} x_1^2\right) = 1 + \frac{A}{RT} x_1^2$$

$$\Rightarrow P = x_1 p_1^{sat} \left(1 + \frac{A}{RT} x_2^2 \right) + x_2 p_2^{sat} \left(1 + \frac{A}{RT} x_1^2 \right)$$

$$\Rightarrow P = x_1 p_1^{sat} \left(\frac{A}{RT} \right) x_1 x_2^2 p_1^{sat} + x_2 p_2^{sat} + \left(\frac{A}{RT} \right) x_2 x_1^2 p_2^{sat}$$

At azeotrope point: $x_i = y_i \Rightarrow x_1 = y_1$ & $x_2 = y_2$

Assume $\frac{A}{RT} = \beta$

$$\Rightarrow P = x_1 p_1^{sat} + \beta y_2^2 x_1 p_1^{sat} + p_2^{sat} x_2 + \beta y_1^2 x_2 p_2^{sat}$$

۱۵- می‌خواهیم ناخالصی سنگینی را از طریق سرد کردن از مخلوط گازی دوجزئی جدا کنیم. ضریب تراکم‌پذیری گاز از رابطه $z = 1 + BP/RT$ بدست می‌آید. رابطه‌ای برای فشار مورد نیاز در فرایند بیابید که تابعیت فشار نسبت به دما و ضرایب ویریال در آن نشان داده شده باشد. (حل)

$$p_2^s \phi_2^s \exp \int_{p_2^s}^P \frac{v_2^s}{RT} dp = y_2 \phi_2 P$$

$$\Rightarrow \ln p_2^s + \ln \phi_2^s + \frac{v_2^s}{RT} (P - p_2^s) = \ln y_2 + \ln \phi_2 + \ln P$$

$$\ln \phi_2 = \left(2y_1 B_{12} + 2y_2 B_{22} - y_1^2 B_{11} - 2y_1 y_2 B_{12} - y_2^2 B_{22} \right) \frac{P}{RT}$$

$$\Rightarrow \ln \phi_2 = \left[2(1 - y_2) B_{12} + 2y_2 B_{22} - (1 - y_2)^2 B_{11} - 2y_2 (1 - y_2) B_{12} - y_2^2 B_{22} \right] \frac{P}{RT}$$

$$\Rightarrow \ln \phi_2 = \left(2B_{12} - 2y_2 B_{12} + 2y_2 B_{22} - B_{11} - 2y_2 B_{11} - y_2^2 B_{11} - 2y_2 B_{12} + 2y_2^2 B_{12} - y_2^2 B_{22} \right) \frac{P}{RT}$$

$$\Rightarrow \ln \phi_2 = \left[(2B_{12} - B_{11}) + (2B_{22} + 2B_{11} - 4B_{12}) y_2 + (2B_{12} - B_{22} - B_{11}) y_2^2 \right] \frac{P}{RT}$$

$$\Rightarrow \frac{v_2^s}{RT} dP = \frac{dy_2}{y_2} + \frac{P}{RT} \left[(2B_{22} - 2B_{11} - 4B_{12}) + 2(2B_{12} - B_{22} - B_{11}) y_2 \right] + \dots$$

$$\dots \left[(2B_{12} - B_{11}) + (2B_{22} + 2B_{11} - 4B_{12}) y_2 + (2B_{12} - B_{22} - B_{11}) y_2^2 \right] \frac{dP}{RT} + \frac{dP}{P}$$

$$\Rightarrow \frac{v_2^s}{RT} = \frac{1}{y_2} \left(\frac{dy_2}{dP} \right) + \frac{P}{RT} \left[(2B_{22} - 2B_{11} - 4B_{12}) + 2(2B_{12} - B_{22} - B_{11}) y_2 \right] \left(\frac{dy_2}{dP} \right) \dots$$

$$\dots + \frac{1}{RT} \left[(2B_{12} - B_{11}) + (2B_{22} + 2B_{11} - 4B_{12}) y_2 + (2B_{12} - B_{22} - B_{11}) y_2^2 \right] + \frac{1}{P}$$

برای مینیمم کردن کسر مولی از رابطه $dy_2/dP = 0$ استفاده می‌کنیم.

$$\Rightarrow \frac{v_2^s}{RT} - \frac{1}{RT} \left[(2B_{12} - B_{11}) + (2B_{22} + 2B_{11} - 4B_{12}) y_2 + (2B_{12} - B_{22} - B_{11}) y_2^2 \right] = \frac{1}{P}$$

$$\Rightarrow P = \frac{RT}{v_2^S - \left[(2B_{12} - B_{11}) + (2B_{22} + 2B_{11} - 4B_{12})y_2 + (2B_{12} - B_{22} - B_{11})y_2^2 \right]}$$

در انتهای فرایند $y_2 \approx 0$ می باشد و لذا خواهیم داشت:

$$P = \frac{RT}{v_2^S + B_{11} - 2B_{12}}$$

۱۶- الف) درستی رابطه زیر را ثابت کنید.

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial P} \right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_P$$

ب) اگر سیالی از معادله دو جمله ای ویرال پیروی نماید، آیا C_p سیال تابع فشار است؟

حل)

$$ds = \frac{c_p}{T} dT - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P dP \quad \text{الف) می دانیم:}$$

$$\Rightarrow \frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{c_p}{T} \right)_T = - \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \Rightarrow \left(\frac{\partial c_p}{\partial P} \right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right)_P$$

ب)

$$\begin{aligned} \frac{Pv}{RT} &= 1 + \frac{BP}{RT} \Rightarrow P = \frac{RT}{v} + \frac{BP}{v} \Rightarrow v = \frac{RT}{P} + B \\ \Rightarrow \frac{\partial v}{\partial T} &= \frac{R}{P} + \frac{dB}{dT} \Rightarrow \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right)_P = \frac{d^2 B}{dT^2} \Rightarrow -T \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right)_P = -T \frac{d^2 B}{dT^2} \\ \Rightarrow \frac{\partial c_p}{\partial P} &= -T \frac{d^2 B}{dT^2} \Rightarrow c_p = -Tp \frac{d^2 B}{dT^2} + A(T) \\ \Rightarrow c_p &= c_p(T, P) \end{aligned}$$

۱۷- فوگاسیته اکسیژن را در 290 K و 800 bar محاسبه کنید.

حل)

$$\begin{aligned} \ln \phi &= \ln \frac{f}{P} = \int_0^P \frac{z-1}{p} dp \quad \& z = 1 + \frac{BP}{RT} \Rightarrow \frac{z-1}{P} = \frac{B}{RT} \\ \Rightarrow \ln \frac{f}{P} &= \frac{BP}{RT} \Rightarrow f = P \exp \left(\frac{BP}{RT} \right) \\ \frac{BP_c}{RT_c} &= F^{(\circ)} \left(\frac{T}{T_c} \right) + \omega F^{(1)} \left(\frac{T}{T_c} \right) \\ F^{(\circ)} \left(\frac{T}{T_c} \right) &= 0.1445 - \frac{0.33}{T_R} - \frac{0.1385}{T_R^2} - \frac{0.0121}{T_R^3} - \frac{0.000607}{T_R^8} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
F^{(1)}\left(\frac{T}{T_c}\right) &= 0.0637 + \frac{0.331}{T_R^2} - \frac{0.423}{T_R^3} - \frac{0.008}{T_R^8} \\
\Rightarrow F^{(e)}\left(\frac{T}{T_c}\right) &= -0.07262294119 \quad \& \quad F^{(1)}\left(\frac{T}{T_c}\right) = 0.09363005138 \\
\Rightarrow B = -17.9846469 \Rightarrow f &= 800 \exp\left(\frac{-17.9846469 \times 800}{83.1439 \times 290}\right) = 440.4960409 \text{ bar}
\end{aligned}$$

Appendix B

Application of EOSs in Equilibrium Calculation

۱- برای C_3H_8 در دمای $T=80^\circ C$ و آب در دمای $T=300^\circ C$ ، خواص فیزیکی ذکر شده را محاسبه کنید.

$$P^{sat}, V^l, V^g, \Delta H^v$$

$$d(Pv) = Pdv + vdP \Rightarrow \Delta(Pv) = \int Pdv + \int vdP$$

$$\text{at equilibrium condition: } \int vdP = 0; f_g - f_l = \int vdP = 0$$

$$\Rightarrow \int_{v^l}^{v^g} Pdv = p^{sat}(v^g - v^l) \Rightarrow \int_{v^l}^{v^g} Pdv - p^{sat}(v^g - v^l) = 0$$

$$\text{for vdw EOS: } P = RT/(v-b) - a/v^2$$

$$\Rightarrow \int_{v^l}^{v^g} Pdv = \int_{v^l}^{v^g} \left(\frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \right) dv = RT \ln \frac{v^g - b}{v^l - b} + a \left(\frac{1}{v^g} - \frac{1}{v^l} \right)$$

$$\Rightarrow RT \ln \frac{v^g - b}{v^l - b} + a \left(\frac{1}{v^g} - \frac{1}{v^l} \right) - P^{sat}(v^g - v^l) = 0 \quad (I)$$

$$v^3 - (b + \frac{RT}{P})v^2 + (\frac{a}{P})v - \frac{ab}{P} = 0 \quad (II)$$

$$a = 0.421875R^2T_c^2 / P_c \quad \& \quad b = 0.125 RT_c / P_c$$

ابتدا مقادیر a و b را برای این دو ماده محاسبه می‌کنیم و سپس مقداری برای P فرض کرده و معادله (II) را حل می‌کنیم و مقادیر v^g, v^l را محاسبه می‌کنیم. این مقادیر را در معادله (I) قرار می‌دهیم تا تساوی صفر را برقرار کند.

$$R.K \text{ EOS: } P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{\sqrt{T} v(v+b)}$$

$$\int Pdv = \int_{v^l}^{v^g} \left(\frac{RT}{v-b} - \frac{a}{\sqrt{T} v(v+b)} \right) dv$$

$$\Rightarrow RT \ln \left(\frac{v^g - b}{v^l - b} \right) - \frac{a}{b\sqrt{T}} \ln \left(\frac{v^g}{v^l} \right) + \frac{a}{b\sqrt{T}} \ln \left(\frac{v^g + b}{v^l + b} \right) - P^{sat}(v^g - v^l) = 0$$

$$a = 0.42748R^2T_c^{2.5} / PC \quad \& \quad b = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c}$$

نوع ماده	P_c (psia)	T_c , °F	a_{vdw}	b_{vdw}	a_{P-R}	b_{P-R}
H_2O	3198.8	705.16	20614.23775	0.48855	713004.1776	0.3386
C_3H_8	616.3	206.06	34963.7312	1.44954	914337.35	1.00471

For C_3H_8 by vdw EOS:

P (psia)	v_g	v_x	v_l	LHS
500	7.79675	4.22232	3.07903	49.41146
510	7.31779	4.48454	3.02818	4.32461
520	6.75702	4.8294	2.98674	-36.088
512	7.2148	4.54414	2.98674	-4.1611
511.02	7.26565	4.51453	3.01927	-0.0266
510.9	7.27182	4.51096	3.0236	0.48279
511	7.26668	4.51393	3.02413	0.058257
511.013	7.26601	4.51432	3.02369	0.0031
511.015	7.26591	4.51438	3.02363	-0.00538
511.014	7.26596	4.51435	3.02362	-0.00114
511.0135	7.26598	4.51434	3.02363	9.8E-4

$$\Rightarrow P_{C_3H_8}^{sat} = 511.0135 \text{ psia} \quad \& \quad v^l = 3.02363 \frac{ft^3}{mol} \quad \& \quad v^g = 7.26598 \frac{ft^3}{mol}$$

For H_2O by vdw EOS:

P (psia)	v_g	v_x	v_l	LHS
1800	4.26073	1.51009	0.869593	414.143
1950	3.67036	1.63754	0.859288	-50.6
1940	3.70885	1.62768	0.859932	-22.3
1935	3.72811	1.62285	0.860257	-8
1934	3.73197	1.62189	0.860322	-5.14
1933	3.73582	1.62093	0.860387	-2.265
1932	3.73968	1.61997	0.860452	0.611946
1932.2	3.73891	1.62016	0.860439	0.03617
1932.5	3.73775	1.62045	0.860419	-0.8272
1932.3	3.73852	1.62026	0.860432	-0.25
1932.25	3.73871	1.62021	0.860436	-0.1077
1932.212465	3.73886	1.62018	0.860438	2.968E-4

$$p^{sat} = 1932.212465 \text{ psia}, \quad v^l = 0.860438 \frac{ft^3}{mol}, \quad v^g = 3.73886 \frac{ft^3}{mol}$$

For C_3H_8 by P-R EOS:

P (psia)	v_g	v_x	v_l	LHS
500	6.38326	4.96795	2.29735	-130.16
400	11.4048	2.93905	2.71683	527.84
490	7.07301	4.53804	2.31605	-85.722
480	7.61604	4.26481	2.3364	-35.476
470	8.10895	4.05207	2.35873	19.7
475	7.86647	4.15314	2.34729	-8.4747
473	7.96425	4.1116	2.3518	2.657
474	7.91551	4.13218	2.34953	-2.932
473.475	7.94113	4.12133	2.35072	-3.6E-3

$$p^{sat} = 473.475 \text{ psia}, \quad v^g = 7.94113 \frac{ft^3}{mol}, \quad v^l = 2.35072 \frac{ft^3}{mol}$$

For H_2O by PR EOS:

P (psia)	v_g	v_x	v_l	LHS
1932.2	3.07559	2.0334	0.621963	-1270.57
1800	3.74255	1.78393	0.625391	-900.94
1600	4.70884	1.58108	0.630929	-182.66
1550	4.96849	1.54323	0.632387	27.63
1560	4.91569	1.55053	0.632093	-15.468
1555	4.94203	1.54686	0.63224	6.01563
1556.4	4.93464	1.54788	0.632198	-0.013
1556	4.93675	1.54759	0.63221	1.7085
1556.396979	4.93466	1.54788	0.632199	6.33E-5

$$p^{sat} = 1556.396979 \text{ psia}, \quad v^g = 4.93466 \frac{ft^3}{mol}, \quad v^l = 0.6322 \frac{ft^3}{mol}$$

$$P_v = P_c \quad E \times P(A + \omega B)$$

$$A = 5.92714 - 6.09648/T_r - 1.2886 \ln(T_r) + 0.16934 T_r^6$$

$$B = 15.2518 - \frac{15.6875}{T_r} - 13.4721 \ln(T_r) + 0.4357 T_r^6$$

$$C_3H_8 : A = -0.26962 \text{ \& } B = -0.2247 \Rightarrow P_v = 454.824 \text{ psia}$$

$$H_2O : A = -0.7178 \text{ \& } B = -0.61453 \Rightarrow P_v = 1262.827 \text{ psia}$$

$$H^{ig} - H = RT - PV + \int_{\infty}^V \left[P - T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \right] dV$$

$$H^{ig} - H^{s,l} = RT - p^{sat} V^l + \int_{\infty}^{V^l} \left[P - T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \right] dV$$

$$H^{ig} - H^{s,g} = RT - p^{sat} V^g + \int_{\infty}^{V^g} \left[P - T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \right] dV$$

$$\Delta H^V = H^{s,g} - H^{s,l} = p^{sat} (V^g - V^l) + \int_{V^g}^{V^l} \left[P - T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \right] dV$$

$$vdw: P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v = \frac{R}{v-b}$$

$$\Rightarrow P - T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} - \frac{RT}{v-b} = -\frac{a}{v^2}$$

$$\Rightarrow \Delta H^V = p^{sat} (v^g - v^l) + a \left(\frac{1}{v^l} - \frac{1}{v^g} \right)$$

$$C_3H_8 : p^{sat} = 511.0135 \text{ psia}, v^l = 3.02363 \frac{ft^3}{mol}, v^g = 7.26598 \frac{ft^3}{mol}$$

$$H_2O : p^{sat} = 1932.2125 \text{ psia}, v^l = 0.86044 \frac{ft^3}{mol}, v^g = 3.73886 \frac{ft^3}{mol}$$

$$\Delta H^V \Big|_{C_3H_8} = 8919.416 \quad \& \quad \Delta H^V \Big|_{H_2O} = 24006.05611$$

$$P-R: P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)\sqrt{T}} \Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v = \frac{R}{v-b} - \frac{2a}{4v(v+b)\sqrt{TT}}$$

$$P-T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)\sqrt{T}} - \frac{RT}{v-b} + \frac{2a}{4v(v+b)\sqrt{T}} = \frac{-a}{2v(v+b)\sqrt{T}}$$

$$\Rightarrow \Delta H^V = p^{sat} (v^g - v^l) + \frac{a}{2b\sqrt{T}} \left[\ln\left(\frac{v^g}{v^l}\right) - \ln\left(\frac{v^g+b}{v^l+b}\right) \right]$$

$$C_3H_8 : p^{sat} = 473.475 \text{ psia}, \quad v^l = 2.35072 \frac{ft^3}{mol}, \quad v^g = 7.94113 \frac{ft^3}{mol}$$

$$H_2O : p^{sat} = 1556.396979 \text{ psia}, \quad v^l = 0.6322 \frac{ft^3}{mol}, \quad v^g = 4.93466 \frac{ft^3}{mol}$$

$$\Delta H^V \Big|_{C_3H_8} = 6918.137 \quad \& \quad \Delta H^V \Big|_{H_2O} = 18578.698$$

۲- یک سیستم دو فازی هیدروکربنی در 4000 psia و دمای 160° F در حال تعادل وجود دارد، سیستم دارای ترکیب زیر می باشد:

component	x_i	y_i	c_i
C_1	0.45	0.86	0.00839
C_2	0.05	0.05	0.03807
C_3	0.05	0.05	0.07729
C_4	0.03	0.02	0.1265
C_5	0.01	0.01	0.19897
C_6	0.01	0.005	0.2791
C_7^+	0.4	0.005	0.91881

خواص برش هپتان و سنگین تر عبارتند از:

$$MW=215 \quad P_c=285\text{psia} \quad T_c=700^\circ\text{F} \quad \omega = 0.52$$

با فرض $K_{ij}=0$ ، جرم ویژه هر فاز را با معادلات PR, SRK, RK, vdW محاسبه کنید.

component	P_c, psia	$T_c, ^\circ\text{F}$	ω_i	MW_i
C_1	666.4	-116.67	0.0104	16.043
C_2	706.5	89.92	0.0979	30.07
C_3	616.3	206.06	0.1522	44.097
C_4	550.6	305.62	0.1995	58.123
C_5	488.6	385.8	0.2514	72.15
C_6	436.9	453.6	0.2994	86.177
C_7^+	285	700	0.52	215

a) van der Waals EOS (vdW EOS)

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} : \quad a = 0.421875 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad \& \quad b = 0.125 \frac{RT_c}{P_c}$$

$$v^3 - (b + \frac{RT}{P})v^2 + (\frac{a}{P})v - (\frac{ab}{P}) = 0$$

$$z^3 - (B+1)z^2 + Az - AB = 0 : \quad A = \frac{aP}{R^2 T^2} \quad \& \quad B = \frac{bP}{RT}$$

$$\text{mixing rules : } a_m = \left[\sum_{i=1}^n x_i a_i^{0.5} \right]^2 \quad \& \quad b_m = \sum_{i=1}^n x_i b_i$$

b) Redlich-Kwong EOS:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)T^{0.5}} : \quad a = 0.42747 \frac{R^2 T_c^{2.5}}{P_c} \quad \& \quad b = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c}$$

$$z^3 - z^2 + (A - B - B^2)z - AB = 0 : \quad A = \frac{aP}{R^2 T^{2.5}} \quad \& \quad B = \frac{bP}{RT}$$

$$\text{mixing rules : } a_m = \left[\sum_{i=1}^n x_i a_i^{0.5} \right]^2 \quad \& \quad b_m = \sum_{i=1}^n x_i b_i$$

C) Soave-Redlich-Kwong EOS: (SRK EOS)

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a\alpha}{v(v+b)} : \quad a = 0.42747 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad \& \quad b = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c}$$

$$\alpha = \left[1 + m(1 - T_r^{0.5}) \right]^2 \quad \& \quad m = 0.48 + 1.574\omega - 0.176\omega^2$$

$$z^3 - z^2 + (A - B - B^2)z - AB = 0 : \quad A = \frac{(a\alpha)P}{(RT)^2} \quad \& \quad B = \frac{bP}{RT}$$

$$\text{mixing rules: } (a\alpha)_m = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \left[x_i x_j (a_i a_j \alpha_i \alpha_j)^{0.5} \right] \quad \& \quad b_m = \sum_{i=1}^n x_i b_i$$

d) Peng-Robinson EOS: (PR EOS)

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a\alpha}{v(v+b) + b(v-b)} : \quad a = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad \& \quad b = 0.0778 \frac{RT_c}{P_c}$$

$$m = 0.379642 + 1.48503\omega - 0.1644\omega^2 + 0.016667\omega^3$$

$$z^3 + (B-1)z^2 + (A-3B^2-2B)z - (AB-B^2-B^3) = 0$$

$$A = \frac{(a\alpha)_m P}{(RT)^2} \quad \& \quad B = \frac{b_m P}{RT} \quad \& \quad \alpha = \left[1 + m(1 - T_r^{0.5}) \right]^2$$

$$\text{Mixing rules: } (a\alpha)_m = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \left[x_i x_j (a_i a_j \alpha_i \alpha_j)^{0.5} \right] \quad \& \quad b_m = \sum_{i=1}^n x_i b_i$$

vdW EOS Results:

Component	<i>a</i>	<i>b</i>
<i>C</i> ₁	8591.5545	0.691
<i>C</i> ₂	20790.74719	1.044
<i>C</i> ₃	34963.73118	1.4495
<i>C</i> ₄	51709.8844	1.865
<i>C</i> ₅	71115.64769	2.32179
<i>C</i> ₆	92792.6059	2.80468
<i>C</i> ₇ ⁺	229326.5579	5.45912

$$MW_m = \sum_{i=1}^n x_i MW_i \Rightarrow (MW)_l = 100.25466 \quad \& \quad (MW)_G = 20.895175$$

$$(a_m)_{liq} = 68831.02418 \quad (b_m)_{liq} = 2.726497694$$

$$(a_m)_{gas} = 11535.82399 \quad (b_m)_{gas} = 0.8207859$$

$$A_l = 6.221 \quad \& \quad B_l = 1.639 \Rightarrow z^l = 2.04624$$

$$A_G = 1.04262 \quad \& \quad B_g = 0.4935 \Rightarrow z^G = 0.96561$$

$$\rho^l = \frac{PMW}{zRT} \Rightarrow \rho^l = 29.54554 \frac{lb}{ft^3} \quad \& \quad \rho^G = 13.011 \frac{lb}{ft^3}$$

ρ^l و ρ^G که در بالا محاسبه شده بدون تاثیر c_i می باشد. حال با تاثیر c_i می توان مقادیر اصلاح شده آنها را محاسبه کرد:

$$v^l = 3.39322 \quad \& \quad v^G = 1.60959 \quad \& \quad \sum x_i c_i = 0.3856 \quad \& \quad \sum y_i c_i = 0.0235$$

$$v_{cor}^l = v^l - \sum x_i c_i = 3.0076 \frac{ft^3}{mol} \quad \& \quad \rho_{cor}^l = \frac{MW}{v_{cor}^l} = 33.334 \frac{lbm}{ft^3}$$

$$v_{cor}^G = v^G - \sum y_i c_i = 1.582 \frac{ft^3}{mol} \quad \& \quad \rho_{cor}^G = \frac{MW}{v_{cor}^G} = 13.2 \frac{lbm}{ft^3}$$

R-K EOS results:

component	a	b
C_1	161305.6132	0.47896
C_2	494016.786	0.72361
C_3	914315.9585	1.00471
C_4	1449779.828	1.2927
C_5	2095660.002	1.6093
C_6	2841929.287	1.944
C_7^+	7914166.78	3.784

$$(a_m)_l = 2121181.441 \quad (b_m)_l = 1.88979$$

$$(a_m)_g = 239518.8325 \quad (b_m)_g = 0.5689$$

$$A_l = 7.699 \quad \& \quad B_l = 1.1363 \Rightarrow z^l = 1.46808 \Rightarrow \rho^l = \frac{P(MW)_l}{z^l RT}$$

$$v^l = \frac{z^l RT}{P} \Rightarrow \rho^l = 41.06 \frac{lbm}{ft^3} \quad \& \quad v^l = 2.44164 \frac{ft^3}{mol}$$

$$v_{cor}^G = v^l - \sum x_i c_i = 2.056 \frac{ft^3}{mol} \quad \& \quad \rho_{cor}^l = \frac{MW}{v_{cor}^l} = 48.762 \frac{lbm}{ft^3}$$

$$A_g = 0.869 \quad \& \quad B_g = 0.342 \Rightarrow z^g = 0.908618 \Rightarrow \rho^g = \frac{P(MW)_l}{z^g RT}$$

$$v^g = \frac{z^g RT}{P} \Rightarrow \rho^g = 13.827 \frac{lbm}{ft^3} \quad \& \quad v^g = 1.5112 \frac{ft^3}{mol}$$

$$v_{cor}^g = v^g - \sum y_i c_i = 1.48766 \frac{ft^3}{mol} \quad \& \quad \rho_{cor}^g = \frac{MW}{v_{cor}^g} = 14.0457 \frac{lbm}{ft^3}$$

SRK EOS Results:

component	a	b	α
C_1	8705.497673	0.478955	0.6878156
C_2	21066.4787	0.72361	0.92335
C_3	35427.42795	1.00471	1.051
C_4	52395.67236	1.293	1.164
C_5	72058.79313	1.6093	1.2642
C_6	94023.24206	1.944	1.357
C_7^+	232367.9377	3.7838	1.786

$$(a\alpha_m)_l = 104406.7392$$

$$(b_m)_l = 1.88979$$

$$(a\alpha_m)_g = 9241.506$$

$$(b_m)_g = 0.5689$$

$$A_l = 9.4364 \quad \& \quad B_l = 1.1363 \Rightarrow z^l = 1.41245 \Rightarrow \rho^l = \frac{P(MW)}{z^l RT}$$

$$v^l = \frac{z^l RT}{P} \Rightarrow \rho^l = 42.678 \frac{lbm}{ft^3} \quad \& \quad v^l = 2.349 \text{ ft}^3 / mol$$

$$A_g = 0.83526 \quad \& \quad B_g = 0.3421 \Rightarrow z^g = 0.926821 \Rightarrow \rho^g = \frac{P(MW)}{z^g RT}$$

$$v^g = \frac{z^g RT}{P} \Rightarrow \rho^g = 13.556 \frac{lbm}{ft^3} \quad \& \quad v^g = 1.541 \text{ ft}^3 / mol$$

$$v_{cor}^l = v^l - \sum x_i c_i = 1.9635 \frac{ft^3}{mol} \quad \& \quad \rho_{cor}^l = \frac{MW}{v_{cor}^l} = 51.06 \frac{lbm}{ft^3}$$

$$v_{cor}^g = v^g - \sum y_i c_i = 1.5 \frac{ft^3}{mol} \quad \& \quad \rho_{cor}^g = \frac{MW}{v_{cor}^g} = 13.7655 \frac{lbm}{ft^3}$$

PR EOS Results:

component	a	b	α
C_1	9311.768676	0.4301	0.74679
C_2	22533.59702	0.64978	0.936634
C_3	37894.67601	0.9022	1.04282
C_4	56044.62823	1.160797	1.13854
C_5	77077.13423	1.4451	1.2251
C_6	100571.2382	1.7456	1.3058
C_7^+	248550.5786	3.39776	1.68592

$$(a\alpha_m)_l = 107541.2229$$

$$(b_m)_l = 1.69697$$

$$(a\alpha_m)_g = 10422.64422$$

$$(b_m)_g = 0.510857$$

$$A_l = 9.71968 \quad \& \quad B_l = 1.02034 \Rightarrow z^l = 1.33481 \Rightarrow \rho^l = \frac{P(MW)}{z^l RT}$$

$$v^l = \frac{z^l RT}{P} \Rightarrow \rho^l = 45.16 \frac{lbm}{ft^3} \quad \& \quad v^l = 2.22 \text{ ft}^3 / mol$$

$$v_{cor}^l = v^l - \sum x_i c_i = 1.834 \frac{ft^3}{mol} \quad \& \quad \rho_{cor}^l = \frac{MW}{v_{cor}^l} = 54.66 \frac{lbm}{ft^3}$$

$$A_g = 0.942 \quad \& \quad B_g = 0.30716 \Rightarrow z^g = 0.863706 \Rightarrow \rho^g = \frac{P(MW)}{z^g RT}$$

$$v^g = \frac{z^g RT}{P} \Rightarrow \rho^g = 14.55 \frac{lbm}{ft^3} \quad \& \quad v^g = 1.436 ft^3 / mol$$

$$v_{cor}^g = v^g - \sum y_i c_i = 1.413 \frac{ft^3}{mol} \quad \& \quad \rho_{cor}^g = \frac{MW}{v_{cor}^g} = 14.7881 \frac{lbm}{ft^3}$$

۳- خوراکی با آنالیز زیر در دمای $149^{\circ} F$ و فشار 347 psig تحت تاثیر تبخیر ناگهانی (Flash) قرار می‌گیرد. ترکیب درصد مواد در دو فاز مایع و بخار چیست؟

component	$f_i (\frac{\text{lbmol}}{\text{hr}})$	z_i	$T_c, ^{\circ}F$	ω	P_c, psia	K, Wilson
H_2O	0.9	0.001	705.16	0.3443	3198.8	0.012121
H_2S	35.6	0.04	212.45	0.0948	1300	1.947955
H_2	0.9	0.001	-399.9	-0.2202	188.1	22.656183
C_1	7.6	0.00852	-116.67	0.0104	666.4	19.649374
C_2	139.9	0.15687	89.92	0.0979	706.5	3.461671
C_3	490.1	0.54956	206.06	0.1522	616	0.953815
$i-C_4$	100.7	0.11292	274.46	0.1852	527.9	0.393347
$n-C_5$	109.9	0.1232	385.8	0.2514	488.0	0.099404
$C_5^+ \approx C_6$	6.2	0.00695	453.6	0.2994	436.9	0.036841

این مسئله با توجه به دو معادله حالت $P.R.$ و $S.R.K$ حل شده است که حدس اولیه مربوط به K -value برای هر دو معادله حالت از روش Wilson بدست آمده است. در مورد P نیز باید دقت شود که برحسب psia بیان گردد.

$$P = 347 + 14.7 \Rightarrow P = 361.7 \text{ psia}$$

S. R. K. E. O. S.			P. R. E. O. S.		
x	y	K	x	y	K
0.001113	0.000456	0.409918	0.001105	0.000465	0.420682
0.036393	0.057334	1.575414	0.036497	0.057872	1.585664
0.0003	0.004744	14.555317	0.000312	0.004513	14.481302
0.004744	0.026669	5.620135	0.004863	0.027179	5.588126
0.132633	0.273365	2.060874	0.133895	0.274095	2.04697
0.5522	0.536869	0.97222	0.552445	0.534842	0.968126
0.12219	0.068367	0.559527	0.12168	0.068223	0.560684
0.142238	0.031695	0.222858	0.141091	0.031913	0.226208
0.008209	0.000899	0.109547	0.008132	0.000918	0.112892
$n_v=0.172223$ $z_L=0.104881$ $z_g=0.72676$ $f_{nv}=0.0$			$n_v=0.163874$ $z_L=0.092836$ $z_g=0.706654$ $f_{nv}=0.0$		

۴- مخلوط CO_2 و نرمال بوتان (۱۵ درصد CO_2 و ۸۵ درصد نرمال بوتان) در دمای $T=171^\circ C$ و $P=10\text{ bar}$ در دست است. ضریب فوگاسیته CO_2 (ϕ_{CO_2}) را بدست آورید.

$$RT \ln \phi_i = RT \ln \frac{f_i}{y_i P} = \int_v^\infty \left(\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} - \frac{RT}{V} \right) dV - RT \ln z$$

روش اول: با استفاده از معادله واندروالس

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

$$b = \sum y_i b_i \quad a = \sum \sum y_i y_j a_{ij} \quad a_{ij} = \sqrt{a_i a_j}$$

اگر این مقادیر در معادله ضریب فوگاسیته جایگزین شوند، معادله زیر حاصل می شود:

$$\ln \phi_i = \ln \frac{v}{v-b} + \frac{b_i}{v-b} - \frac{2\sqrt{a_i} \sum y_j \sqrt{a_j}}{vRT} - \ln z$$

$$a_i = \frac{27R^2 T_{ci}^2}{64P_{ci}} \quad , \quad b_i = \frac{RT_{ci}}{8P_{ci}}$$

	$T_c (K)$	$P_c (bar)$	$V_c/10^{-6} (ft^3/mol)$	ω	z_c
$CO_2 \quad (1)$	304.2	73.8	94	0.225	0.274
$n-CH_4H_{10} \quad (2)$	425.2	38	255	0.193	0.274

$$R = 8.314 \frac{(Pa)(m^3)}{(mol)(K)} \quad 1\text{ bar} = 10^5\text{ Pa}$$

$$\Rightarrow a_1 = \frac{27 \times 8.314^2 \times 30.412^2}{64 \times 73.8 \times 10^5} = 0.3656$$

$$a_2 = 1.387$$

$$b_1 = \frac{8.314 \times 304.2}{8 \times 73.8 \times 10^5} = 4.28 \times 10^{-5}, b_2 = 1.16 \times 10^{-4}$$

$$a = y_1^2 a_1 + y_2^2 a_2 + 2y_1 y_2 \sqrt{a_1 a_2} = (0.15)^2 \times 0.3656 + 0.85^2 \times 1.387$$

$$+ 2 \times 0.15 \times 0.85 \sqrt{0.3656 \times 1.387} = 1.191$$

$$b = b_1 y_1 + b_2 y_2 = 0.15 \times 4.28 \times 10^{-5} + 0.85 \times 1.16 \times 10^{-4} = 1.05 \times 10^{-4}$$

$$P = 100\text{ bar} \quad , T = 171^\circ C = 444\text{ K}$$

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \Rightarrow 10^7 = \frac{8.314 \times 444}{v - 1.05 \times 10^{-4}} - \frac{1.19}{v^2}$$

$$v \cong 1.93 \times 10^{-4} \frac{m^3}{mol} \quad \text{به کمک حدس و خطا:}$$

در نتیجه:

$$\ln \phi_1 = \ln \frac{1.93}{1.93 - 1.05} + \frac{4.28 \times 10^{-5}}{1.93 \times 10^{-4} - 1.05 \times 10^{-4}} - \frac{2\sqrt{0.3656}(0.5 \times \sqrt{0.3656} + 0.84\sqrt{1.387})}{1.93 \times 10^{-4} \times 8.314 \times 444}$$

$$- \ln \frac{10^5 \times 10^2 \times 1.93 \times 10^{-4}}{8.314 \times 444} = 0.067 \Rightarrow \phi_1 = 1.0693766$$

روش دوم: استفاده از معادله ردلیش کوانگ

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{\sqrt{T}v(v+b)}$$

$$a_i = \frac{0.4278R^2T_{ci}^{2/5}}{P_{ci}}, b_i = \frac{0.0867RT_{ci}}{P_{ci}}$$

$$P = \frac{n_T RT}{V - n_T b} - \frac{n_T^2 a}{\sqrt{TV}(V + n_T b)}$$

$$\Rightarrow \frac{\partial p}{\partial n_i} = \frac{RT}{V - n_T b} + \frac{n_T RT \left(\frac{\partial n_T b}{\partial n_i} \right)}{(V - n_T b)^2} - \frac{\frac{\partial}{\partial n_i}(n_T^2 a)}{\sqrt{TV}(V + n_T b)} + \frac{\sqrt{TV} \frac{\partial}{\partial n_i}(n_T b) n_T^2 a}{[\sqrt{TV}(V + n_T b)]^2}$$

$$n_T^2 a = n_1^2 a_1 + n_2^2 a_2 + 2n_1 n_2 \sqrt{a_1 a_2}$$

$$\Rightarrow \frac{\partial}{\partial n_1}(n_T a) = 2n_1 a_1 + 2n_2 \sqrt{a_1 a_2} = 2\sqrt{a_1}(n_1 \sqrt{a_1} + n_2 \sqrt{a_2})$$

$$n_T b = n_1 b_1 + n_2 b_2 \Rightarrow \frac{\partial n_T b}{\partial n_1} = b_1$$

$$\Rightarrow \frac{\partial P}{\partial n_i} = \frac{RT}{V - n_T b} + \frac{n_T RT b_1}{(V - n_T b)^2} - \frac{\overbrace{2\sqrt{a_1}(n_1 \sqrt{a_1} + n_2 \sqrt{a_2})}^{C_1}}{\sqrt{T}(V^2 + n_T b V)} + \frac{\sqrt{TV} b_1 n_T^2 a}{[(\sqrt{T}(V^2 + V_{nb}))^2]}$$

$$RT \ln \phi_i = \int_V^\infty \left(\frac{\partial p}{\partial n_i} - \frac{RT}{V} \right) dV - RT \ln z = \int_V^\infty \left(\frac{RT}{V - n_T b} - \frac{RT}{V} \right) dV - \int_V^\infty \frac{n_T R b_1}{(V - n_T b)^2} dV \dots$$

$$\dots - C_1 \int_V^\infty \frac{dV}{V(V + n_T b)} + C_2 \int_V^\infty \frac{V dV}{[V(V + n_T b)]^2} - RT \ln z$$

$$= RT \ln \frac{V}{V - b} + RT \frac{b_1}{V - b} - I_1 + I_2 - RT \ln z$$

$$I_1 = C_1 \int_V^\infty \frac{dV}{V(V + nb)}$$

$$\frac{1}{V(V + n_T b)} = \frac{A}{V} + \frac{B}{V + n_T b} = \frac{(A + B)V + A n_T b}{V(V + n_T b)}$$

$$\begin{cases} A = -B \\ A = +\frac{1}{n_T b} \end{cases} \Rightarrow I_1 = \frac{C_1}{n_T b} \int_V^\infty \frac{1}{V} - \frac{1}{V + n_T b} = \frac{C_1}{n_T b} \ln \frac{V}{V + n_T b} \Big|_V^\infty = \frac{C_1}{n_T b} \ln \frac{V + b}{V}$$

$$\Rightarrow I_1 = \frac{2\sqrt{a_1}(y_1\sqrt{a_1} + y_2\sqrt{a_2})}{b\sqrt{T}} \ln \frac{V+b}{V}$$

$$I_2 = C_2 \int_v^\infty \frac{VdV}{[V(V+n_Tb)]^2} = C_2 \int_v^\infty \frac{dV}{(V+n_Tb)^2 \times V}$$

$$\int \frac{dx}{x(ax+b)^2} = \frac{1}{b(ax+b)} + \frac{1}{b^2} \ln\left(\frac{x}{ax+b}\right)$$

$a=1, b=+n_Tb$

$$\Rightarrow \int_v^\infty \frac{dV}{(V+n_Tb)^2 V} = \frac{1}{n_Tb} \left\{ \frac{1}{V+n_Tb} + \frac{1}{n_Tb} \ln \frac{V}{V+n_Tb} \right\}_v^\infty$$

$$= -\frac{1}{n_Tb(V+n_Tb)} + \frac{1}{n_T^2b^2} \ln \frac{V+b}{V}$$

$$C_2 = \frac{b_1 n_T^2 a}{\sqrt{T}}$$

$$I_2 = -\frac{b_1 a}{\sqrt{T}(v+b)} + \frac{b_1 a}{\sqrt{T}P^2} \ln \frac{v+b}{v}$$

$$\Rightarrow RT \ln \phi_i = RT \ln \frac{v}{v-b} + RT \frac{b_1}{v-b} - \frac{2\sqrt{a_1}(y_1\sqrt{a_1} + y_2\sqrt{a_2})}{b\sqrt{T}} \ln \frac{v+b}{v}$$

$$- \frac{b_1 a}{\sqrt{T}(v+b)} + \frac{b_1}{\sqrt{T}b^2} \ln \frac{v+b}{v} - RT \ln z$$

$$a_1 = \frac{0.4278 \times 8.314^2 \times 304.2^{2.5}}{73.8 \times 10^5} = 6.467 \quad b_1 = \frac{0.0867 \times 8.314 \times 304.2}{73.8 \times 10^5} = 2.97 \times 10^{-5}$$

$$a_2 = \frac{0.4278 \times 8.314^2 \times 425.2^{2.5}}{38 \times 10^5} = 29 \quad b_2 = \frac{0.0867 \times 8.314 \times 425.2}{38 \times 10^5} = 8.065 \times 10^{-5}$$

$$a = 0.15^2 \times 6.467 + 0.85^2 \times 29 + 2 \times 0.15 \times 0.85 \sqrt{6.467 \times 29} = 24.6$$

$$b = 0.15 \times 2.97 \times 10^{-5} + 0.85 \times 8.065 \times 10^{-5} = 7.3 \times 10^{-5}$$

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{\sqrt{T}v(v+b)} \Rightarrow 10^7 = \frac{3691.416}{v-7.3 \times 10^{-5}} - \frac{1.167}{v(v+7.3 \times 10^{-5})}$$

به کمک حدس و خطا:

$$v \cong 1/675 \times 10^{-4} \frac{m^3}{mol}$$

$$\ln \phi_i = \ln \frac{1.675}{1.675 - 0.73} + \frac{2.97}{16.75 - 7.3} + \frac{1}{8.314 \times 444} \times$$

$$\left[- \left(\frac{2\sqrt{6.467}(0.15\sqrt{6.467} + 0.85\sqrt{29})}{7.3 \times 10^{-5} \sqrt{444}} \ln \frac{16.75 + 7/3}{16.75} \right) - \frac{2.97 \times 10^{-5} \times 24.6}{\sqrt{444}(7.3 \times 10^{-5} + 1.675 \times 10^{-4})} \right]$$

$$+ \frac{2.97 \times 10^{-5} \times 24/6}{\sqrt{444}(7.3 \times 10^{-5})^2} \ln \frac{16.75 + 7.3}{16.75}$$

$$- \ln \frac{10^7 \times 1.675 \times 10^{-4}}{8.314 \times 444} = 0.70776$$

$$\Rightarrow \phi_i = 2.029$$

روش سوم: معادله SRK

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)}$$

$$a_T = a_c \alpha(T) \quad a_c = \frac{0.42748 R^2 T_c^2}{P_c}$$

$$\alpha = \left[1 + (0.48 + 1.574\omega - 0.176\omega^2)(1 - \sqrt{T_r}) \right]^2$$

$$b = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c}$$

$$P = \frac{n_T RT}{V - n_T b} - \frac{n_T^2 a}{V(V+b)}$$

با توجه به نتیجه‌ای که برای معادله ردلیش کوانگ بدست آمد:

$$RT \ln \phi_1 = RT \ln \frac{v}{v-b} + \frac{RTb_1}{v-b} - \frac{2\sqrt{a_1}(y_1\sqrt{a_1} + y_2\sqrt{a_2})}{b} \ln \frac{v+b}{v} - \frac{ab_1}{v+b} + \frac{ab_1}{b^2} \ln \frac{v+b}{v} - RT \ln z$$

$$a_{c_1} = \frac{0.42748 \times 8.314^2 \times 304.2^2}{73.8 \times 10^5} = 0.37$$

$$a_{c_2} = \frac{0.42748 \times 8.314^2 \times 452.2^2}{38 \times 10^5} = 1.406$$

$$\alpha_1 = \left[1 + (0.48 + 1.574 \times 0.225 - 0.176 \times 0.225^2)(1 - \sqrt{\frac{444}{304.2}}) \right]^2 = 0.686$$

$$\alpha_2 = \left[1 + (0.48 + 1.574 \times 0.193 - 0.176 \times 0.193^2)(1 - \sqrt{\frac{444}{425.2}}) \right]^2 = 0.966_s$$

$$\Rightarrow a_1 = 0.37 \times 0.686 = 0.254, \quad a_2 = 1.358$$

$$a = 0.15^2 \times 0.254 + 0.85^2 \times 1.358 + 2 \times 0.15 \times 0.85 \sqrt{0.254 \times 1.358} = 1.136$$

b, b_2, b_1 همان مقادیر معادله ردلیش کوانگ هستند.

$$b_1 = 2.97 \times 10^{-5}, b_2 = 8.065 \times 10^{-4}, b = 7.3 \times 10^{-5}$$

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)} \Rightarrow 10^7 = \frac{3691.416}{v - 7.3 \times 10^{-5}} - \frac{1.136}{v(v + 7.3 \times 10^{-5})}$$

به کمک حدس و خطا: $v = 1.75 \times 10^{-4} m^3 / mol$

$$\Rightarrow \ln \phi_1 = \ln \frac{1.75}{1.75 - 0.73} + \frac{2.97}{17.5 - 7.3} + \dots$$

$$\dots \frac{1}{8.314 \times 444} \left[\frac{-2\sqrt{0.254}(0.15\sqrt{0.254} + 0.85\sqrt{1.482})}{7.3 \times 10^{-5}} \ln \frac{17.5 + 7.3}{17.5} - \frac{1.136 \times 2.97}{17.5 + 7.3} \right. \\ \left. + \frac{1.136 \times 2.97 \times 10^{-5}}{(7.3 \times 10^{-5})^2} \ln \frac{17.5 + 7.3}{17.5} - \ln \frac{10^7 \times 1.75 \times 10^{-4}}{8.314 \times 444} \right] = 0.727$$

$$\Rightarrow \phi_1 = 2.066$$

روش چهارم: استفاده از قضیه حالات متناظر

(۱) اگر از ضریب C صرف نظر شود:

$$\ln \phi = \frac{2}{v} (y_1 B_{11} + y_2 B_{12}) - \ln z_{mix}$$

$$z_{mix} = 1 + \frac{B_{mix}}{v}$$

$$B_{mix} = y_1^2 B_{11} + y_2^2 B_{12} + 2y_1 y_2 B_{12}$$

برای مولکولهای غیر قطبی یا با قطبیت کم:

$$\frac{BP_C}{RT_C} = F^\circ \left(\frac{T}{T_C} \right) + \omega F^1 \left(\frac{T}{T_C} \right)$$

$$F^\circ \left(\frac{T}{T_C} \right) = 0.1445 - \frac{0.33}{T_r} - \frac{0.1385}{T_r^2} - \frac{0.0121}{T_r^3} - \frac{0.000607}{T_r^8}$$

$$F^1 \left(\frac{T}{T_C} \right) = 0.0637 + \frac{0.331}{T_r^2} - \frac{0.423}{T_r^3} - \frac{0.008}{T_r^8}$$

$$v_{cij} = \frac{1}{8} (v_{Ci}^{\frac{1}{3}} + v_{Cj}^{\frac{1}{3}})^3 \quad \& \quad T_{c12} = (T_{c1} T_{c2})^{\frac{1}{2}}$$

محاسبه B_{22} و B_{11} :

$$T_{r1} = \frac{444}{304.2} = 1.46 \Rightarrow \begin{cases} F^\circ = -0.15 \\ F^1 = 0.0826 \end{cases} \Rightarrow \frac{B_{11} \times 73.8 \times 10^5}{8.314 \times 304.2} = -0.13 \quad \omega_1 = 0.225$$

$$B_{11} = -4.5 \times 10^{-7}$$

$$T_{r2} = \frac{444}{425.2} = 1.044 \Rightarrow \begin{cases} F^\circ = -0.3 \\ F^1 = -0.0099 \end{cases} \Rightarrow \frac{B_{22} \times 38 \times 10^5}{8.314 \times 425.2} = -0.3 \quad \omega_2 = 0.193$$

$$B_{22} = -2.79 \times 10^{-4}$$

$$vc_{12} = 161.35 \times 10^{-6} \quad , Tc_{12} = 359.647 \Rightarrow T_{r12} = 1.234$$

$$\Rightarrow \begin{cases} F^0 = -0.22 \\ F^1 = 0.054 \\ \omega_{12} = \frac{1}{2}(\omega_1 + \omega_2) = 0.209 \end{cases}$$

$$\Rightarrow \frac{B_{12}}{161.35 \times 10^{-6}} = -0.2087 \Rightarrow B_{12} = -33.67 \times 10^{-6} \Rightarrow B_{mix} = -2.1 \times 10^{-4}$$

$$z_{mix} = \frac{Pv}{RT} = 1 + \frac{BP}{RT} \Rightarrow$$

$$z_{mix} = 0.43 \rightarrow v = \frac{8.314 \times 444 \times 0.43}{10^7} = 159.14 \times 10^{-6} m^3 / mol$$

$$\Rightarrow \ln \phi_1 = \frac{2}{159.14 \times 10^{-6}} (0.15 \times (-4.5 \times 10^{-7}) + 0.85(-33.67 \times 10^{-6})) \dots$$

$$\dots - \ln 0.43 = 0.483 \Rightarrow \phi_1 = 1.62$$

روش پنجم: Kay

$$\ln \phi_i = \ln \phi_m + (1 - y_1) \left[\frac{\partial \ln \phi_m}{\partial T_r} \Big|_{Pr,m} \frac{\partial T_{r1}}{\partial y_1} + \frac{\partial \ln \phi_m}{\partial P_r} \Big|_{T_r,m} \frac{\partial P_r}{\partial y_1} + \frac{\partial \ln \phi_m}{\partial m} \Big|_{Pr,Tr} \frac{\partial m}{\partial y_1} \right]$$

$$\frac{\partial \ln \phi_m}{\partial T_r} = - \frac{\Delta h_m^v}{RT_r T} \quad \frac{dT_r}{dy_1} = - \frac{T}{T_c} \frac{dT_c}{dy_1}$$

$$\frac{\partial \ln \phi_m}{\partial P_r} = - \frac{z_m - 1}{P_r} \quad \frac{\partial \ln \phi_m}{\partial m} = \ln \phi'_m$$

$$\Rightarrow \ln \phi_1 = \ln \phi_m + (1 - y_1) \left[\left(\frac{1}{T} \frac{\Delta h_m^v}{RT_c} \left(\frac{dT_c}{dy_1} \right) + \frac{z_m - 1}{P_c} \frac{dP_c}{dy_1} + \ln \phi'_m \frac{dm}{dy_1} \right) \right]$$

حالت اول: قوانین اختلاط ساده

$$T_c = y_1 Tc_1 + y_2 Tc_2 = 407.05 \text{ K}$$

$$\frac{dT_c}{dy_1} = Tc_1 - Tc_2 = -121 \text{ K}, \quad \frac{dT_r}{dy_1} = \frac{-444}{407.05^2} (-121) = 0.324$$

$$P_c = y_1 P_{c1} + y_2 P_{c2} = 43.37 \text{ bar}, \quad \frac{dP_c}{dy_1} = P_{c1} - P_{c2} = 35.8 \text{ bar}$$

$$m = y_1 m_1 + y_2 m_2 = 0.1978, \quad \frac{dm}{dy_1} = m_1 - m_2 = 0.032$$

$$P_r = \frac{P}{P_c} = 2.3, \quad T_r = \frac{T}{T_c} = \frac{444}{407.5} = 1.09, \quad m = 0.1978$$

$$z_m = z^0 + mz^1, \quad \frac{\partial P_r}{\partial y_1} = -\frac{P}{P_c^2} \frac{\partial P_c}{\partial y_1} = -1.9$$

$$z^0 = 0.42, \quad z^1 \approx 0.025 \Rightarrow z_m = 0.435$$

$$\frac{H^{\circ v}}{RT_C} = -3.1, \quad \frac{H^{1,v}}{RT_C} \approx -1.5 \Rightarrow \Delta H_m^v / RT_C = -3.39$$

$$\phi_m^{\circ} = 0.5, \quad \phi_m^1 = 1.07 \Rightarrow \phi = \phi^{\circ} (\phi^1)^m = 0.506$$

$$\rightarrow \ln \phi_m^{\circ} = -0/679, \quad \ln \phi^1 = 0.0676$$

$$\Rightarrow \ln \phi_1 = -0.679 + (1 - 0.15) \left[\frac{(3.39)(407.05)}{1.09 \times 444} (0.324) + \frac{0.425 - 1}{2.3} (-1.9) + 0.0676 \times 0.032 \right]$$

$$= -0.679 + 0.85(0.9238 + 0.475 + 0.002) = 0.51168 \Rightarrow \phi_1 = 1.668$$

حالت دوم: قوانین اختلاط پیچیده‌تر

$$T_C = y_1^2 T_{C_1} + y_2^2 T_{C_2} + 2y_1 y_2 T_{C_{12}} = y_1^2 T_{C_1} + (1 - y_1)^2 T_{C_2} + 2y_1(1 - y_1) T_{C_{12}}$$

$$\frac{\partial T_C}{\partial y_1} = 2y_1 T_{C_1} - 2(1 - y_1) T_{C_2} + 2(1 - 2y_1) T_{C_{12}}$$

$$\frac{dT_r}{dy_1} = -\frac{T}{T_C^2} \frac{dT_C}{dy_1}$$

$$T_{C_{12}} = \frac{k_{12}(T_{C_1} + T_{C_2})}{2}$$

k_{12} را از جدول زیر بدست می‌آوریم (ر.ک. ترمودینامیک مولکولی تعادلات فازی، پرازنیتز، ویرایش

دوم، جدول ۵-۱۱):

$$m = y_1 m_1 + y_2 m_2$$

$$v_C = y_1^2 v_{C_1} + y_2^2 v_{C_2} + 2y_1 y_2 v_{C_{12}}$$

$$v_{C_{12}}^{\frac{1}{3}} = \frac{1}{2} (v_{C_1}^{\frac{1}{3}} + v_{C_2}^{\frac{1}{3}})$$

$$z_C = 0.29 - 0.08m$$

$$P_C = \frac{z_C R T_C}{v_C}, \quad \frac{\partial P_C}{\partial y_1} = \frac{z_C R}{v_C^2} (T_C \frac{\partial v_C}{\partial y_1} - v_C \frac{\partial T_C}{\partial y_1})$$

$$\frac{\partial P_r}{\partial y_1} = -\frac{P}{P_c^2} \cdot \frac{\partial P_c}{\partial y_1}$$

$$v_C = (0.15^2 \times 94 + 0.85^2 \times 225 + 2 \times 0.15 \times 0.85 \times 150) \times 10^{-6} = 202.93 \times 10^{-6} \frac{m^3}{mol}$$

$$z_C = 0.291 - 0.08 \times 0.1978 = 0.275 \Rightarrow P_C = \frac{0.275 \times 8.314 \times 401.47}{202.93 \times 10^{-6}} = 45.2 \times 10^5 Pa \cong 45.2 bar$$

CHARACTERISTIC CONSTANT k_{12} FOR BINARY SYSTEMS

$$\left[k_{12} = 1 - \frac{T_{c12}}{(T_{c11}T_{c22})^{1/2}} \right]$$

System			System		
(1)	(2)	$k_{12} \times 10^2$	(1)	(2)	$k_{12} \times 10^2$
Methane	Ethylene	1	Propylene (or Propane)	Propane	0
	Ethane	1		<i>n</i> -Butane	0
	Propylene	2		<i>i</i> -Butane	0
	Propane	2		<i>n</i> -Pentane	1
	<i>n</i> -Butane	4		<i>i</i> -Pentane	0
	<i>i</i> -Butane	4		<i>n</i> -Hexane	(1)
	<i>n</i> -Pentane	6		Cyclohexane	(1)
	<i>i</i> -Pentane	6		<i>n</i> -Heptane	(2)
	<i>n</i> -Hexane	8		<i>n</i> -Octane	(3)
	Cyclohexane	8		Benzene	2
	<i>n</i> -Heptane	10		Toluene	(2)
	<i>n</i> -Octane	(12)†			
	Benzene	(8)	<i>n</i> -Butane (or <i>i</i> -Butane)	<i>i</i> -Butane	0
	Toluene	(8)		<i>n</i> -Pentane	0
	Naphthalene	14		<i>i</i> -Pentane	0
Ethylene (or Ethane)	Ethane	0		<i>n</i> -Hexane	0
	Propylene	0		Cyclohexane	0
	Propane	0		<i>n</i> -Heptane	0
	<i>n</i> -Butane	1		<i>n</i> -Octane	(1)
	<i>i</i> -Butane	1		Benzene	(1)
	<i>n</i> -Pentane	2		Toluene	(1)
	<i>i</i> -Pentane	2	<i>n</i> -Pentane (or <i>i</i> -Pentane)	<i>i</i> -Pentane	0
	<i>n</i> -Hexane	3		<i>n</i> -Hexane	0
	Cyclohexane	3		Cyclohexane	0
	<i>n</i> -Heptane	4		<i>n</i> -Heptane	0
	<i>n</i> -Octane	(5)		<i>n</i> -Octane	0
	Benzene	3		Benzene	(1)
	Toluene	(3)		Toluene	(1)
	Naphthalene	8			

†Numbers in parentheses are interpolated or estimated values.

System			System		
(1)	(2)	$k_{12} \times 10^2$	(1)	(2)	$k_{12} \times 10^2$
<i>n</i> -Hexane (or Cyclohexane)	<i>n</i> -Heptane	0	Acetylene	Methane	(5)
	<i>n</i> -Octane	0		Ethylene	6
	Benzene	(1)		Ethane	8
	Toluene	1		Propylene	7
				Propane	9
<i>n</i> -Heptane	<i>n</i> -Octane	0		<i>n</i> -Butane	(10)
	Benzene	(1)		<i>i</i> -Butane	(10)
	Toluene	(1)		<i>n</i> -Pentane	(11)
<i>n</i> -Octane	Benzene	(1)		<i>i</i> -Pentane	(11)
	Toluene	(1)	Nitrogen	Methane	3
Benzene	Toluene	(0)		Ethylene	4
Carbon dioxide	Methane	(5 ± 2)		Ethane	5
	Ethylene	6		Propylene	(7)
	Ethane	8		Propane	(9)
	Propylene	10		<i>n</i> -Butane	12
	Propane	11 ± 1	Argon	Methane	2
	<i>n</i> -Butane	16 ± 2		Ethylene	3
	<i>i</i> -Butane	(16 ± 2)		Ethane	3
	<i>n</i> -Pentane	(18 ± 2)		Oxygen	1
	<i>i</i> -Pentane	(18 ± 2)		Nitrogen	0
	Naphthalene	24			
Hydrogen sulfide	Methane	5 ± 1	Hydrogen	Nitrogen	0
	Ethylene	(5 ± 1)		Argon	0
	Ethane	6		Methane	3
	Propylene	(7)		<i>n</i> -Hexane	10
	Propane	8			
	<i>n</i> -Butane	(9)	Tetra- fluoromethane	Methane	7
	<i>i</i> -Butane	(9)		Nitrogen	2
	<i>n</i> -Pentane	11 ± 1		Helium	16 ± 2
	<i>i</i> -Pentane	(11 ± 1)	Neon	Methane	28
	Carbon dioxide	8		Krypton	20 ± 2
			Krypton	Methane	1
			Helium	Nitrogen	16
				Methane	(46)

$$\frac{v_{c_1}}{v_{c_2}} = \frac{255}{94} = 2.71 \rightarrow k_{12} \cong 0.94 \Rightarrow T_{c_{12}} = \frac{0.94}{2} (304.2 + 425.2) = 342.82$$

$$T_c = 0.15^2 \times 304.2 + 0.85^2 \times 342.82 + 2 \times 0.15 \times 0.85 \times 342.82 = 401.47$$

$$\frac{dT_c}{dy_1} = 2 \times 0.15 \times 304.2 - 2 \times 0.85 \times 425.2 + 2(1 - 0.3) \times 342.82 = -151.632$$

$$m = 0.15 \times 0.225 + 0.85 \times 0.193 = 0.1978$$

$$vc_{12}^{\frac{1}{3}} = \frac{1}{2} ((94 \times 10^{-6})^{\frac{1}{3}} + (225 \times 10^{-6})^{\frac{1}{3}}) = 0.053 \Rightarrow v_{c_{12}} = 150 \times 10^{-6} \frac{m^3}{mol}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial v_c}{\partial y_1} &= 2y_1 v_{c1} - 2(1 - y_1) v_{c2} + 2(1 - 2y_1) v_{c12} = \\
&[2 \times 0.15 \times 94 - 2 \times 0.85 \times 225 + 2(1 - 0.3) \times 202.93] 10^{-6} = -70.19 \times 10^{-6} \frac{m^3}{mol} \\
\frac{\partial P_c}{\partial y_1} &= \frac{0.275 \times 8.314}{(202.93 \times 10^{-6})^2} [401.47(-70.19 \times 10^{-6}) + 202.93 \times 10^{-6}(-151.632)] = -3.273 \times 10^6 \\
\frac{\partial T_r}{\partial y_1} &= \frac{-444}{(401.47)^2} (-151.632) = 0.418 \\
\frac{\partial P_r}{\partial y_1} &= \frac{-10^7}{(45.2 \times 10^5)^2} (-3.273 \times 10^6) = 1.602 \\
P_r = \frac{P}{P_c} &= \frac{100}{45.2} = 2.212, T_r = \frac{T}{T_c} = \frac{444}{401.47} = 1.106 \\
m &= 0.1978 \\
z^\circ &\cong 0.4, z^1 = 0.6 \quad z = z^\circ + mz^1 = 0.518 \\
\frac{H^\circ}{RT_c} &= -3.1, \quad H^1/RT_c = -1.45 \rightarrow \frac{\Delta H_m}{RT_c} = -3.38 \\
\phi^\circ &= 0.49, \quad \phi^1 = 1.08 \Rightarrow \phi_m = \phi^\circ \phi_1^m = 0.497 \quad \& \quad \ln \phi_m = -0.698 \\
\ln \phi_1 &= 0.077 \\
\ln \phi_1 &= -0.698 + 0.85 \left[\frac{(+3.38) \times 401.47}{1.106 \times 444} \times 0.418 + \frac{0.518 - 1}{2.212} \times 1.602 + 0.077 \times 0.032 \right] \\
&= 0.698 + 0.85(1.155 - 0.349 + 0.002464) = -0.0108 \rightarrow \phi_1 = 0.99
\end{aligned}$$

روش ششم: استفاده از معادله ردلیش کوانگ همراه با تصحیح

$$\begin{aligned}
\frac{Pv}{RT} &= \frac{v}{v-b} - \frac{\sigma}{RT^{3/2}(v+b)} \\
\Rightarrow \ln \phi_1 &= \ln \frac{v}{v-b} + \frac{b_1}{v-b} - \frac{2(y_1 a_{11} + y_2 a_{21})}{RT^{3/2}b} + \ln \frac{v+b}{v} + \frac{ab_1}{RT^{3/2}b^2} \left[\ln \frac{v+b}{v} - \frac{b}{v+b} \right] - \ln \frac{Pv}{RT} \\
a &= y_1^2 \sigma_1 + y_1^2 \sigma_2 + 2y_1 y_2 \sqrt{a_1 a_2} \quad \& \quad b = b_1 y_1 + b_2 y_2 \\
a_i &= \frac{\Omega_{ai} R^2 T_c^2}{P_c} \quad b_i = \frac{\Omega_{bi} R T_c}{P_c} \\
a_{ij} &= \frac{(\Omega_{ai} + \Omega_{aj}) R^2 T_{cij}^{2.5}}{2P_{cij}} \quad \& \quad P_{cij} = \frac{z_{cij} R T_{cij}}{v_{cij}} \quad \& \quad v_{cij}^{1/3} = \frac{1}{2}(v_{ci}^{1/3} + v_{cj}^{1/3}) \\
T_{cij} &= (T_{ci} T_{cj})^{1/2} (1 - K_{ij}) \quad \& \quad z_{cij} = 0.291 - 0.08 \left(\frac{m_i + m_j}{2} \right)
\end{aligned}$$

	Ω_a	Ω_b	m
$CO_2 (1)$	0.447	0.0911	0.225
$n-CH_4H_{10} (2)$	0.445	0.0906	0.2

$$a_1 = \frac{0.447 \times 8.314^2 \times 304.2^{2.5}}{73.8 \times 10^5} = 6.75$$

$$b_1 = 3.122 \times 10^{-5}$$

$$a_2 = 30.177$$

$$b_2 = 8.428 \times 10^{-5}$$

$$zc_{12} = 0.291 - 0.08 \left(\frac{0.225 + 0.2}{2} \right) = 0.274$$

$$vc_{12}^{\frac{1}{3}} = \frac{1}{2} \left((94 \times 10^{-6})^{\frac{1}{3}} + (225 \times 10^{-6})^{\frac{1}{3}} \right) \Rightarrow v_{c_{12}} = 150 \times 10^{-6} \frac{m^3}{mol}$$

مجددا از داده‌های جدول قبل استفاده می‌کنیم:

$$k_{12} \times 10^2 = 16 \pm 2 \cong 16$$

$$\rightarrow T_{c_{12}} = (304.2 \times 425.2)^{\frac{1}{2}} (1 - 16 \times 10^{-2}) = 302.112$$

$$\rightarrow P_{c_{12}} = \frac{0.274 \times 8.314 \times 302.1}{150 \times 10^{-6}} = 4.588 \times 10^6 Pa = 45.88 bar$$

$$\Rightarrow a_{12} = \frac{(0.447 + 0.445) \times 8.314^2 \times 302.1^{2.5}}{2 \times 4.588 \times 10^6} = 10.658$$

$$a = 0.15^2 \times 6.75 + 0.85^2 \times 30.177 + 2 \times 0.15 \times 0.85 \times \sqrt{10.658} = 22.787$$

$$b = 0.15 \times 3.122 \times 10^{-5} + 0.85 \times 8.428 \times 10^{-5} = 7.632 \times 10^{-5}$$

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{\sqrt{T}v(v+b)}$$

$$\Rightarrow 10^7 = \frac{8.314 \times 444}{v - 7.632 \times 10^{-5}} - \frac{1.0814}{v(v + 7.632 \times 10^{-5})}$$

به کمک حدس و خطا: $v = 2.03 \times 10^{-4} m^3/mol$

$$\ln \phi = \ln \frac{20.3}{20.3 - 7.632} + \frac{3.122}{20.3 - 7.632} - \frac{2(0.15 \times 6.75 + 0.85 \times 10.658)}{8.314 \times 444^{\frac{3}{2}} \times 7.632 \times 10^{-5}} +$$

$$\ln \frac{20.3 + 7.632}{20.3} + \frac{22.787 \times 3.122 \times 10^{-5}}{8.314 \times 444^{\frac{3}{2}} \times (7.632 \times 10^{-5})^2} \left(\ln \frac{20.3 + 7.632}{20.3} - \frac{7.632}{20.3 + 7.632} \right)$$

$$- \ln \frac{10^7 \times 2.03 \times 10^{-4}}{8.314 \times 444} = 0.305$$

$$\rightarrow \phi_1 = 1.3567$$

روش هفتم: استفاده از تابع انرژی پتانسیل لنارد جونز (ر.ک). ترمودینامیک مولکولی تعادلات فازی،

پرازنیتز، جدول ۵-۱):

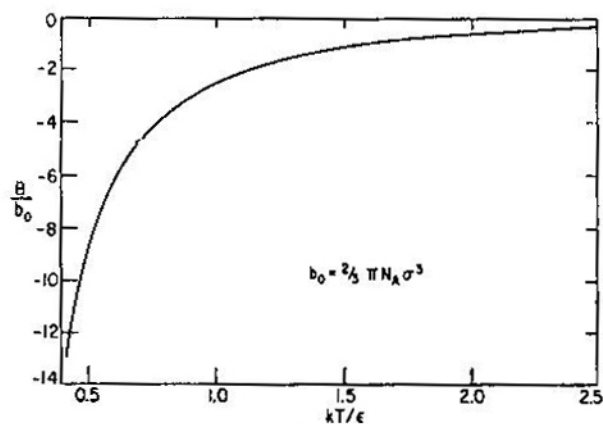
Parameters for the Lennard-Jones potential obtained from second-virial coefficient data.[§]

	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
<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	7.152	223.74
C ₆ H ₆	8.443	247.50
CO ₂	4.416	192.25
<i>n</i> -C ₅ H ₁₂	8.540	217.69

[§] L. S. Tee, S. Gotoh, and W. E. Stewart, 1966, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 5: 356.

$$\left(\frac{kT}{\epsilon}\right)_2 = \frac{444}{223.74} = 1.984$$

محاسبه B_{22} (ر.ک. ترمودینامیک مولکولی تعادلات فازی، پرازنیتز، شکل ۲۰-۵):



Second virial coefficients calculated from Lennard-Jones 6-12 potential.

$$\frac{B}{b_0} = -0.4$$

$$b_0 = \frac{2}{3} \pi N_A \sigma^3 = \frac{2}{3} \pi \times 6.02 \times 10^{23} (7.152 \times 10^{-10})^3 = 0.000461$$

$$\Rightarrow B_{22} = -0.000184$$

محاسبه B_{11} :

$$\left(\frac{kT}{\epsilon}\right)_1 = \frac{444}{192.25} = 2.31 \Rightarrow \frac{B}{b_0} = -0.2$$

$$b_0 = 108.61 \times 10^{-6} \rightarrow B_{11} = -21.72 \times 10^{-6}$$

$$\frac{\varepsilon_{12}}{k} = \sqrt{\frac{\varepsilon_1}{k} \frac{\varepsilon_2}{k}} = 207.4$$

$$\sigma_{12} = \frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2} = 5.784 \text{ \AA}$$

$$\left(\frac{kT}{\varepsilon}\right)_{12} = \frac{444}{207.4} = 2.14 \rightarrow \frac{B}{b_0} = -0.25$$

$$b_0 = \frac{2}{3} \pi N_A \sigma^3 = 0.000244 \rightarrow B_{12} = -61 \times 10^{-6}$$

$$\Rightarrow B_{mix} = y_1^2 B_{11} + y_2^2 B_{22} + 2y_1 y_2 B_{12} = -148.98 \times 10^{-6}$$

$$z_{mix} = \frac{Pv}{RT} = 1 + \frac{BP}{RT} = 1 - \frac{148.98 \times 10^{-6} \times 10^7}{8.314 \times 444} = 0.596$$

$$\Rightarrow v = \frac{0.596 \times 8.314 \times 444}{10^7} = 220.158 \times 10^{-6} \frac{m^3}{mol}$$

$$\ln \phi_i = \frac{2}{v} (y_1 B_{11} + y_2 B_{12}) - \ln z_{mix} = 0.01689 \Rightarrow \phi_1 = 1.017$$

بررسی نتایج بدست آمده از روشهای مختلف:

$$P = 100 \text{ bar}, T = 171^\circ \text{ C} \quad (15\% \text{ CO}_2, 85\% n - \text{C}_4\text{H}_{10})$$

روش	ϕ_1	$error = \frac{\phi_1^{\text{exp}} - \phi_1^{\text{cal}}}{\phi_1^{\text{exp}}} \times 100$
معادله واندروالس	1.0693	31.89
معادله ردلیش کوانگ	2.029	-29.23
معادله SRK	2.066	-31.59
حالات متناظر	1.62	-3.18
روش Kay 1	1.668	-6.24
روش Kay 2	0.99	36.94
معادله ردلیش کوانگ تصحیح یافته	1.3568	13.58
تابع انرژی پتانسیل لنارد جونز	1.017	35.22
مقدار حقیقی (از شکل ۳۲-۵)	1.57	

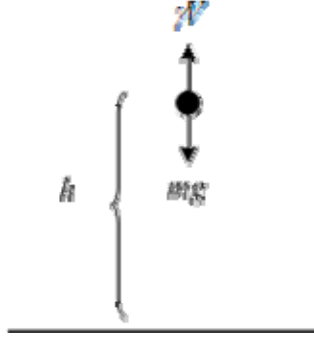
Part Two

Statistical Mechanics

Chapter 1

Introduction and Review

1- Solve the equation of motion of a body of mass m dropped from a height h . Assume that there exists a viscose drag on the body that is proportional to and in the opposite direction to the velocity of the body. (Let the proportionality constant be γ). Solve for the so-called terminal velocity, that is, the limiting velocity as $t \rightarrow \infty$.
Solution)



$$\sum F_y = ma \Rightarrow mg - \gamma V = ma$$

$$\Rightarrow m \frac{d^2 x}{dt^2} = mg - \gamma \left(\frac{dx}{dt} \right)$$

$$\Rightarrow \frac{d^2 x}{dt^2} + \frac{\gamma}{m} \left(\frac{dx}{dt} \right) = g \quad \text{Assume} \left(\frac{dx}{dt} \right) = A \Rightarrow \left(\frac{d^2 x}{dt^2} \right) = \left(\frac{dA}{dt} \right)$$

$$\Rightarrow \frac{dA}{dt} + \frac{\gamma}{m} A = g ; \quad e^{\int \gamma/m dt} = e^{\frac{\gamma}{m} t} \Rightarrow \frac{d}{dt} \left(A e^{\frac{\gamma}{m} t} \right) = g e^{\frac{\gamma}{m} t}$$

$$\Rightarrow A e^{\frac{\gamma}{m} t} = \frac{gm}{\gamma} e^{\frac{\gamma}{m} t} + c_1 \Rightarrow A = \frac{gm}{\gamma} + c_1 e^{-\frac{\gamma}{m} t}$$

$$\Rightarrow \frac{dx}{dt} = \frac{gm}{\gamma} e^{\frac{\gamma}{m} t} \Rightarrow x(t) = \frac{gm}{\gamma} t - \frac{c_1 m}{\gamma} e^{-\frac{\gamma}{m} t} + c_2$$

$$@ t=0: \quad v = \frac{dx}{dt} = 0 \Rightarrow 0 = \frac{gm}{\gamma} + c_1 \Rightarrow c_1 = -\frac{gm}{\gamma}$$

$$@ t=0: \quad x = h \Rightarrow h = 0 + g \left(\frac{m}{\gamma} \right)^2 + c_2 \Rightarrow c_2 = h - g \left(\frac{m}{\gamma} \right)^2$$

$$\Rightarrow x(t) = \frac{gm}{\gamma} t + g \left(\frac{m}{\gamma} \right)^2 e^{-\frac{\gamma}{m} t} + h - g \left(\frac{m}{\gamma} \right)^2$$

$$\frac{dx(t)}{dt} = \frac{gm}{\gamma} + g \left(\frac{m}{\gamma} \right)^2 e^{-\frac{\gamma}{m} t} = v(t) \Rightarrow \lim_{t \rightarrow \infty} v(t) = \frac{gm}{\gamma} = v_t$$

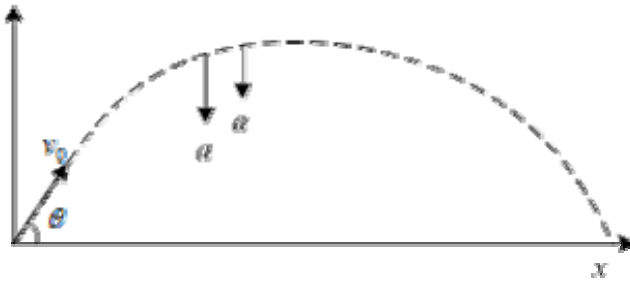
$$\Rightarrow v_t = \frac{mg}{\gamma}$$

Part (b): at limiting velocity there is not acceleration:

$$\gamma v_t = mg \Rightarrow \gamma_t = \frac{mg}{v_t}$$

2- calculate the trajectory of a shell shot out of a cannon with velocity v_0 , assuming no aerodynamic resistance and that the cannon makes angle θ with the horizontal axis.

Solution)



In x direction: $\frac{dv_x}{dt} = 0 \Rightarrow v_x = C = v_0 \cos \theta \Rightarrow v_x = v_0 \cos \theta$

$$\frac{dx}{dt} = v_x = v_0 \cos \theta \Rightarrow x(t) = v_0 \cos \theta t + C \quad @ t = 0 \text{ \& } x = x_0$$

$$\Rightarrow x(t) = v_0 t \cos \theta + x_0$$

In y direction: $\sum F_y = ma \Rightarrow ma_y = -mg \Rightarrow \frac{dv_y}{dt} = -g$

$$\Rightarrow v_y = -gt + c \quad @ t = 0 \text{ \& } v_y = v_0 \sin \theta$$

$$\Rightarrow v_y = -gt + v_0 \sin \theta \Rightarrow \frac{dy}{dt} = -gt + v_0 \sin \theta$$

$$\Rightarrow y(t) = -\frac{1}{2}gt^2 + v_0 t \sin \theta + c \quad @ t = 0 \text{ \& } y = y_0$$

$$\Rightarrow y(t) = -\frac{1}{2}gt^2 + v_0 t \sin \theta + y_0$$

3- Remembering that the potential energy is given by $V(x) = -\int_0^x F(\xi) d\xi = \frac{1}{2}kx^2$ for a

simple harmonic oscillator, derive an expression for the total energy as a function of time. Discuss how the kinetic and potential energy behaves as a function of time.

Solution)

$$du = \delta Q - \delta W \Rightarrow du = -Pdv = -\frac{F}{A}d(Ax) \Rightarrow du = -\frac{FA}{A}dx$$

$$\Rightarrow du = -Fdx \Rightarrow \Delta u = \int_0^x Fdx$$

$$x(t) = A \sin \omega t + B \cos \omega t \Rightarrow V(t) = A \omega \cos \omega t - B \omega \sin \omega t$$

$$a(t) = -A\omega^2 \sin \omega t - B\omega^2 \cos \omega t = -\omega^2(A \sin \omega t + B \cos \omega t) = -\omega^2 x$$

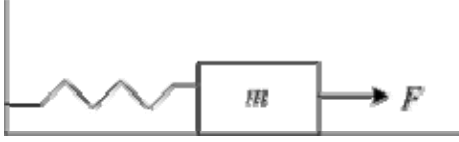
$$F = ma \Rightarrow F(x) = -m\omega^2 x; \quad u(x) = \int_0^x m\omega^2 x dx = \frac{m\omega^2 x^2}{2}$$

$$\Rightarrow u(x) = \frac{m\omega^2 x^2}{2} \text{ \& we know: } \omega = \left(\frac{k}{m}\right)^{\frac{1}{2}} \Rightarrow \omega^2 m = k$$

$$\begin{aligned}
u(x) &= \frac{kx^2}{2} = \frac{k}{2} (A \sin \omega t + B \cos \omega t) = \frac{k}{2} [x_m \sin(\omega t + \phi)]^2 \\
\Rightarrow u(x) &= \frac{1}{2} k x_m^2 \sin^2(\omega t + \phi) \\
E &= \frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{2} m \left(\frac{dx}{dt} \right)^2; x(t) = x_m \sin(\omega t + \phi) \Rightarrow \frac{dx}{dt} = x_m \omega \cos(\omega t + \phi) \\
\Rightarrow E &= \frac{1}{2} m (x_m \omega \cos(\omega t + \phi))^2 \Rightarrow E = \frac{1}{2} m \omega^2 x_m^2 \cos^2(\omega t + \phi) \\
\omega &= (k/m)^{1/2} \Rightarrow \omega^2 m = k \Rightarrow E = \frac{1}{2} k x_m^2 \cos^2(\omega t + \phi) \\
E + u &= \frac{1}{2} k x_m^2 \cos^2(\omega t + \phi) + \frac{1}{2} k x_m^2 \sin^2(\omega t + \phi) = T \\
\Rightarrow T &= E + u = \frac{1}{2} k x_m^2 [\sin^2(\omega t + \phi) + \cos^2(\omega t + \phi)] \Rightarrow T = \frac{1}{2} k x_m^2
\end{aligned}$$

4- Solve the equation for a harmonic oscillator of mass m and force constant k that is driven by an external force of the form $F(t) = F_0 \cos \omega_0 t$.

Solution)



$$\begin{aligned}
\sum F &= ma \Rightarrow F - kx = ma \Rightarrow F_0 \cos \omega_0 t - kx = m \frac{d^2 x}{dt^2} \\
\Rightarrow m \frac{d^2 x}{dt^2} + kx &= F_0 \cos \omega_0 t \Rightarrow \frac{d^2 x}{dt^2} + \frac{k}{m} x = \frac{F_0}{m} \cos \omega_0 t \\
\text{Homogenous equation: } \frac{d^2 x}{dt^2} + \omega^2 x &= 0 \Rightarrow x(t) = A \sin \omega t + B \cos \omega t \\
\Rightarrow y_p &= L \cos \omega_0 t + H \sin \omega_0 t \Rightarrow y'_p = -L \omega_0 \sin \omega_0 t + H \omega_0 \cos \omega_0 t \\
\Rightarrow y''_p &= -L \omega_0^2 \cos \omega_0 t - H \omega_0^2 \sin \omega_0 t \quad \& \quad \frac{d^2 x}{dt^2} + \omega^2 x = \frac{F_0}{m} \cos \omega_0 t \\
\Rightarrow -L \omega_0^2 \cos \omega_0 t - H \omega_0^2 \sin \omega_0 t + \omega^2 (L \cos \omega_0 t + H \sin \omega_0 t) &= \frac{F_0}{m} \cos \omega_0 t \\
\Rightarrow L(\omega^2 - \omega_0^2) = \frac{F_0}{m} \quad \& \quad H(\omega^2 - \omega_0^2) = 0 \Rightarrow H = 0 \quad \& \quad L = \frac{F_0}{m(\omega^2 - \omega_0^2)} \\
x(t) &= A \sin \omega t + B \cos \omega t + \frac{F_0}{m(\omega^2 - \omega_0^2)} \cos \omega_0 t
\end{aligned}$$

5- Show that $\xi(t) = A \sin \omega t + B \cos \omega t$ can be written as $\xi(t) = C \sin(\omega t + \phi)$.

Solution)

$$\xi(t) = A \sin \omega t + B \cos \omega t = A \left(\sin \omega t + \frac{B}{A} \cos \omega t \right)$$

$$\text{Assume } \frac{B}{A} = \tan \phi \Rightarrow \xi(t) = A(\sin \omega t + \tan \phi \cos \omega t)$$

$$\Rightarrow \xi(t) = A \left(\sin \omega t + \frac{\sin \phi}{\cos \phi} \cos \omega t \right) = \frac{A}{\cos \phi} (\sin \omega t \cos \phi + \sin \phi \cos \omega t)$$

$$\Rightarrow \xi(t) = C \sin(\omega t + \phi)$$

23- Verify the calculation that follows Eq. (1-37) which shows that the quantum mechanical degeneracy of a macroscopic system is $O(10^N)$.

Solution)

$$\Phi(E) = \frac{1}{\Gamma(N+1)\Gamma\left[\left(\frac{3N}{2}\right)+1\right]} \left(\frac{2\pi m a^2 E}{h^2} \right)^{3N/2}$$

$$\Omega(E, \Delta E) = \Phi(E + \Delta E) - \Phi(E) = \Phi'(E) \Delta E \quad ; \quad f(x + \Delta x) - f(x) \approx f'(x) \Delta x$$

$$\Phi'(E) = \frac{1}{\Gamma(N+1)\Gamma\left[\left(\frac{3N}{2}\right)+1\right]} \left(\frac{2\pi m a^2 E}{h^2} \right)^{\frac{3N}{2}-1} \frac{3N}{2} E^{\frac{3N}{2}-1} \Delta E$$

$$\Omega(E, \Delta E) = \frac{1}{\Gamma(N+1)\frac{3N}{2}\Gamma\left(\frac{3N}{2}\right)} \left(\frac{2\pi m a^2 E}{h^2} \right)^{\frac{3N}{2}-1} \frac{3N}{2} E^{\frac{3N}{2}-1} \Delta E$$

$$\Omega(E, \Delta E) = \frac{1}{\Gamma(N+1)\Gamma\left(\frac{3N}{2}\right)} \left(\frac{2\pi m a^2 E}{h^2} \right)^{\frac{3N}{2}-1} E^{\frac{3N}{2}-1} \Delta E$$

$$T = 300K \quad \& \quad m = 10^{-22} g \quad \& \quad a = 10cm \quad \& \quad N = 6.02E23 \quad \& \quad \Delta E = 0.01E$$

$$k = 1.381E-23 JK^{-1} \quad \& \quad E = \frac{3}{2} NkT \Rightarrow E = 3741.129 J \Rightarrow \Delta E = 37.4113 J$$

$$\frac{2\pi m a^2}{h^2} = \frac{2\pi \times 10^{-25} \times 0.1^2}{(6.626E-34)^2} = 1.43E40 J^{-1}$$

$$\ln[\Omega(E, \Delta E)] = \frac{3N}{2} \ln\left(\frac{2\pi m a^2}{h^2}\right) + \ln\left(\frac{3N}{2}\right) + \left(\frac{3N}{2} - 1\right) \ln E + \ln \Delta E \dots$$

$$\dots - \ln[\Gamma(N+1)] - \ln\left[\Gamma\left(\frac{3N}{2} + 1\right)\right]$$

$$\Rightarrow \ln[\Omega(E, \Delta E)] = \frac{3N}{2} \ln(1.43E40) + \ln\left(\frac{3N}{2}\right) + \left(\frac{3N}{2} - 1\right) \ln 3741.129 \dots$$

$$\begin{aligned}
& \dots + \ln 37.41129 - N \ln N + N - \frac{3N}{2} \ln \left(\frac{3N}{2} \right) + \frac{3N}{2} \\
& \Rightarrow \ln[\Omega(E, \Delta E)] = 138.7N + 55.16 + 12.341N - 8.23 + 3.622 - 54.755N + N - 82.74N + 1.5N \\
& \Rightarrow \ln[\Omega(E, \Delta E)] = 50.552 + 16.046N \approx 16.046N \\
& \frac{\log \Omega}{\log e} = 16.046N \Rightarrow \log \Omega = 7N \Rightarrow \Omega = 10^{7N} \\
& \Rightarrow \Omega(E, \Delta E) = 10^{7N} \Rightarrow \Omega(E, \Delta E) \text{ to be } O(10^N)
\end{aligned}$$

24- We need to know the volume of an N-dimensional sphere in order to derive Eq. (1-36). This can be determined by the following device. Consider the integral

$$I = \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-(x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_N^2)} dx_1 dx_2 \dots dx_N$$

First show that $I = \pi^{N/2}$. Now one can formally transform the volume element $dx_1 dx_2 \dots dx_N$ to N-dimensional spherical (hyperspherical) coordinates to get

$$\int_{\text{angles}} dx_1 dx_2 \dots dx_N \rightarrow r^{N-1} S_N dr$$

where S_N is the factor that arises upon integration over the angles. Show that $S_2 = 2\pi$ and $S_3 = 4\pi$. S_N can be determined from any N by writing I in hyperspherical coordinates:

$$I = \int_0^\infty e^{-r^2} r^{N-1} S_N dr$$

Show that $I = S_N \Gamma(N/2)/2$ where $\Gamma(x)$ is the Gamma function (see problem 1-58).

Equate these two values for I to get

$$S_N = \frac{2\pi^{N/2}}{\Gamma(N/2)}$$

Show that this reduces correctly for $N=2$ and 3 . Lastly now, convince yourself that the volume of an N-dimensional sphere of radius a is given by

$$V_N = \int_0^a S_N r^{N-1} dr = \frac{\pi^{N/2}}{\Gamma\left(\frac{N}{2} + 1\right)} a^N$$

and show that this reduces correctly for $N=2$ and 3 .

Solution)

$$I = \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-(x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_N^2)} dx_1 dx_2 \dots dx_N$$

$$\Rightarrow I = \left(\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} dx \right)^N = (\sqrt{\pi})^N \Rightarrow I = \pi^{N/2}$$

$$I = \int_0^\infty e^{-r^2} r^{N-1} S_N dr \quad r^2 = u \Rightarrow 2r dr = du \Rightarrow dr = \frac{du}{2r}$$

$$I = \int_0^\infty e^{-u} u^{1/2(N-1)} S_N \frac{du}{2r} = \frac{1}{2} \int_0^\infty e^{-u} u^{N/2-1/2} r^{-1} S_N du$$

$$\Rightarrow I = \frac{1}{2} \int_0^\infty e^{-u} u^{\frac{1}{2}(N-1)} s_N du = \frac{S_N}{2} \int_0^\infty e^{-u} u^{\frac{N}{2}-1} du = \frac{S_N}{2} \Gamma\left(\frac{N}{2}\right)$$

$$\Rightarrow I = \frac{S_N}{2} \Gamma\left(\frac{N}{2}\right) \Rightarrow \pi^{\frac{N}{2}} = \frac{S_N}{2} \Gamma\left(\frac{N}{2}\right) \Rightarrow S_N = \frac{2\pi^{\frac{N}{2}}}{\Gamma\left(\frac{N}{2}\right)}$$

$$\Rightarrow S_2 = 2\pi \quad \& \quad S_3 = 4\pi$$

$$\begin{aligned} V_N &= \int_0^a S_N r^{N-1} dr = \int_0^a \frac{2\pi^{\frac{N}{2}}}{\Gamma\left(\frac{N}{2}\right)} r^{N-1} dr = \frac{2\pi^{\frac{N}{2}}}{\Gamma\left(\frac{N}{2}\right)} \int_0^a r^{N-1} dr \\ &= \frac{2\pi^{\frac{N}{2}}}{\Gamma\left(\frac{N}{2}\right)} \frac{r^N}{N} \Big|_0^a = \frac{\pi^{\frac{N}{2}} a^N}{\frac{N}{2} \Gamma\left(\frac{N}{2}\right)} = \frac{\pi^{\frac{N}{2}} a^N}{\Gamma\left(\frac{N}{2}+1\right)} \Rightarrow V_N = \frac{\pi^{\frac{N}{2}} a^N}{\Gamma\left(\frac{N}{2}+1\right)} \end{aligned}$$

$$V_2 = \frac{\pi a^2}{\Gamma(2)} = \pi a^2$$

$$V_3 = \frac{\pi^{\frac{3}{2}} a^3}{\Gamma\left(\frac{3}{2}+1\right)} = \frac{\pi^{\frac{3}{2}} a^3}{\Gamma\left(2+\frac{1}{2}\right)} = \frac{\pi^{\frac{3}{2}} a^3}{\frac{4!\sqrt{\pi}}{2^4 2!}} = \frac{2^4 \times 2! \pi^{\frac{3}{2}} a^3}{4! \sqrt{\pi}} = \frac{4}{3} \pi a^3$$

$$\Rightarrow V_3 = \frac{4}{3} \pi a^3$$

$$\iint dx_1 dx_2 = \int r s_2 dr \quad \& \quad \iiint dx_1 dx_2 dx_3 = \int r^2 s_3 dr$$

$$\iint dx_1 dx_2 = \iint |J| d\theta dr = \int \int_0^{2\pi} r d\theta dr = \int 2\pi r dr \Rightarrow s_2 = 2\pi$$

$$\begin{aligned} \iiint dx_1 dx_2 dx_3 &= \iiint |J| d\theta d\phi dr = \int \int_0^\pi \int_0^{2\pi} r^2 \sin \theta d\theta d\phi dr \\ &= \int \int_0^{2\pi} r^2 (-\cos \theta) \Big|_0^\pi d\phi dr = \int \int_0^{2\pi} r^2 (2) d\phi dr = \int (4\pi r) r^2 dr \end{aligned}$$

$$\Rightarrow s_3 = 4\pi$$

30- Derive the equation $dE = \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right] dV + C_v dT$ and from this show that

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = \frac{a}{V^2} \text{ for a van der Waals gas.}$$

Solution)

$$E = E(v, T) \Rightarrow dE = \left(\frac{\partial E}{\partial v} \right)_T dv + \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_v dT$$

$$\text{We know: } dE = T ds - P dv \Rightarrow \left(\frac{\partial E}{\partial v} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial v} \right)_T - P$$

$$\text{From Maxwell's relation: } \left(\frac{\partial S}{\partial v} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial E}{\partial v} \right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - P \Rightarrow dE = \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - P \right] dv + c_v dT$$

$$vdw \text{ Eos} : P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v = \frac{R}{v-b} \Rightarrow T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v = \frac{RT}{v-b}$$

$$\Rightarrow T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - P = \frac{a}{v^2} \Rightarrow \left(\frac{\partial E}{\partial v} \right)_T = \frac{a}{v^2}$$

32- Derive an expression for $\frac{\partial \ln K}{\partial T}$ in terms of ΔH , the heat of reaction, and in terms of C_p , the heat capacity at constant pressure.

Solution)

$$G = H - TS \Rightarrow G = H + T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \Rightarrow -H = T \left(\frac{\partial G}{\partial v} \right) - G \quad (I)$$

$$\Rightarrow d \left(\frac{G}{T} \right) = \frac{TdG - GdT}{T^2} \Rightarrow \left[\frac{\partial (G/T)}{\partial T} \right]_p = -\frac{G}{T^2} + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p$$

$$\Rightarrow T^2 \left[\frac{\partial (G/T)}{\partial T} \right]_p = -G + T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \quad (II)$$

$$(I) \& (II) \Rightarrow \left[\frac{\partial (G/T)}{\partial T} \right]_p = \frac{-H}{T^2}$$

$$d \left(\frac{1}{T} \right) = \frac{-dT}{T^2} \Rightarrow \frac{\partial (1/T)}{\partial T} = -T^{-2} \Rightarrow \frac{\partial (1/T)}{\partial T} = \frac{-1}{T^2}$$

$$\Rightarrow \left[\frac{\partial (G/T)}{\partial (1/T)} \right]_p = H \Rightarrow \left[\frac{\partial (\Delta G/T)}{\partial (1/T)} \right] = \Delta H_r$$

$$\left[\frac{\partial (\Delta G/T)}{\partial T} \right]_p = \frac{-\Delta H_r}{T^2} \& \text{ we know } \Delta G_r = -RT \ln K$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial \ln K}{\partial T} \right) = \frac{\Delta H_r}{RT^2} \quad \& \quad \Delta H_{r(T)} = \Delta H_{r(298.15)}^\circ + \int_{298.15}^T \nabla c_p dT$$

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H_{r(298.15)}^\circ + \int_{298.15}^T \nabla c_p dT}{RT^2}$$

35- It is illustrated in Chapter 17 that the speed of sound c_0 propagated through a gas

is $c_0 = (m\rho\kappa_s)^{-1/2}$, where κ_s is the adiabatic compressibility $\kappa_s = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_s$. Show that

this is equivalent to $c_0 = V \left\{ -\frac{\gamma}{M} \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \right\}^{1/2}$ where $\gamma = C_p/C_v$, and M is molecular

weight of the gas. Using the above result, show that $c_0 = \left(\gamma \frac{RT}{M} \right)^{1/2}$ for an ideal gas.

Solution)

$$\left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_s \left(\frac{\partial P}{\partial s} \right)_v \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_P = -1 \Rightarrow \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_s = \frac{-1}{\left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial s} \right)_v}$$

Since we know: $\left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_P = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_s$ & $\left(\frac{\partial P}{\partial s} \right)_v = -\left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_s$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_s = \frac{-1}{\left(\frac{\partial P}{\partial s} \right)_v \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_P} = \frac{-1}{\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_s \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_s}$$

Chapter 2

The Canonical Ensemble

1- From statistical mechanics we have shown $\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial V}\right)_{N,\beta} + \beta \left(\frac{\partial \bar{p}}{\partial V}\right)_{N,V} = -\bar{p}$ and from the thermodynamics we have $\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{N,T} - T \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{N,V} = -p$. Why can't β be linearly proportional to the temperature? That is $\beta = \text{constant} \times T$.

Solution)

$$\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial V}\right)_{N,\beta} - \beta \left(\frac{\partial \bar{p}}{\partial \beta}\right)_{N,V} = -\bar{p} \Rightarrow \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial V}\right)_{N,\beta} + \left(\frac{\partial \bar{p}}{\partial \ln \beta}\right)_{N,V} = -\bar{p}$$

$$\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial V}\right)_{N,\beta} - T \left(\frac{\partial \bar{p}}{\partial T}\right)_{N,V} = -p \Rightarrow \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial V}\right)_{N,\beta} + \left(\frac{\partial \bar{p}}{\partial \ln T}\right)_{N,V} = -\bar{p}$$

$$\left(\frac{\partial \bar{p}}{\partial \ln \beta}\right)_{N,V} = -\left(\frac{\partial \bar{p}}{\partial \ln T}\right)_{N,V}; \text{ assume two cases}$$

$$a) \beta = \gamma T \Rightarrow \ln \beta = \ln \gamma + \ln T \Rightarrow d \ln \beta = d \ln T$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial \bar{p}}{\partial \ln \beta}\right)_{N,V} = \left(\frac{\partial \bar{p}}{\partial \ln T}\right)_{N,V} \neq -\left(\frac{\partial \bar{p}}{\partial \ln T}\right)_{N,V} \Rightarrow \beta \neq \gamma T$$

$$b) \text{ assume: } \beta = \gamma / T \Rightarrow \ln \beta = \ln \gamma - \ln T \Rightarrow d \ln \beta = -d \ln T$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial \bar{p}}{\partial \ln \beta}\right)_{N,V} = \left(\frac{\partial \bar{p}}{\partial -\ln T}\right)_{N,V} = -\left(\frac{\partial \bar{p}}{\partial \ln T}\right)_{N,V} \text{ o.k. } \Rightarrow \beta = \gamma / T$$

3- Show that Eq. (2-9) follows from Eq. (2-8). Note that in deriving this result, we have written $\ln W(a)$ as $A \ln A - A - \sum_{i=1}^N a_i \ln a_i + A$ and A have considered to be a constant. Show that Eq. (2-10) is independent of this assumption, that is, derive Eq. (2-10) treating A as $\sum_j a_j$.

Solution)

$$W(a) = \frac{A!}{\prod_{i=1}^N a_i!}$$

We want to maximize this function under two equality constraints:

$$\sum_{i=1}^N a_i = A \quad \& \quad \sum_{i=1}^N a_i E_i = E$$

$$\ln W(a) = \ln A! - \sum_{i=1}^N \ln a_i! = A \ln A - A - \sum_{i=1}^N (a_i \ln a_i - a_i)$$

$$\Rightarrow \ln W(a) = A \ln A - \sum_{i=1}^N a_i \ln a_i + \sum_{i=1}^N a_i = A \ln A - A - \sum_{i=1}^N a_i \ln a_i + A$$

$$\Rightarrow \ln W(a) = A \ln A - \sum_{i=1}^N a_i \ln a_i$$

Now, define new objective function by the method of Lagrange multipliers:

$$F(a) = A \ln A - \sum_{i=1}^N a_i \ln a_i - \alpha \left(\sum_{i=1}^N a_i - A \right) - \beta \left(\sum_{i=1}^N a_i E_i - E \right)$$

$$dF(a) = -\sum_{i=1}^N \ln a_i da_i - \sum_{i=1}^N a_i \frac{da_i}{a_i} - \alpha \sum_{i=1}^N da_i - \beta \sum_{i=1}^N E_i da_i$$

$$dF(a) = \sum_{i=1}^N (-\ln a_i - 1 - \alpha - \beta E_i) da_i$$

$$\text{If } g = g(x_1, x_2, \dots, x_n) \Rightarrow dg = \left(\frac{\partial g}{\partial x_1} \right) dx_1 + \left(\frac{\partial g}{\partial x_2} \right) dx_2 + \dots + \left(\frac{\partial g}{\partial x_n} \right) dx_n$$

$$\Rightarrow dg = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial g_i}{\partial x_i} \right) dx_i \Rightarrow dF(a) = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial F(a)}{\partial a_i} \right) da_i$$

$$\left(\frac{\partial F(a)}{\partial a_i} \right) = 0 \Rightarrow -\ln a_i - 1 - \alpha - \beta E_i \Rightarrow \ln a_i = -1 - \alpha - \beta E_i$$

$$\Rightarrow a_i = e^{-1-\alpha} e^{-\beta E_i} \Rightarrow a_i = C e^{-\beta E_i} \quad \text{where } C \text{ is constant}$$

4- Starting with Eq. (2-31), prove that the Boltzman constant k must be positive, using the fact that heat capacity C_v is always positive.

Solution)

$$E = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V}, c_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{N,V}$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{N,V} = 2kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V} + kT^2 \left(\frac{\partial^2 \ln Q}{\partial T^2} \right)_{N,V}$$

$$\Rightarrow c_v = kT \left[2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V} + T \left(\frac{\partial^2 \ln Q}{\partial T^2} \right) \right]$$

$$Q = \sum_{i=1}^N e^{-E_i/kT} \Rightarrow dQ = \sum_{i=1}^N \frac{E_i}{kT^2} e^{-E_i/kT} dT$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_{N,V} = \sum_{i=1}^N \frac{E_i}{kT^2} e^{-E_i/kT} \Rightarrow \frac{1}{Q} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_{N,V} = \frac{1}{Q} \sum_{i=1}^N \frac{E_i}{kT^2} e^{-E_i/kT}$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,v} = \frac{1}{Q} \sum_{i=1}^N \frac{E_i}{RT^2} e^{-E_i/kT} > 0$$

The function of $\ln Q$ vs. T is in first region & since $\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right) > 0$, The slope of tangent

lines are always positive, therefore there is no point that function changes direction,

we conclude that $\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right) > 0$

$$\Rightarrow 2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,v} + T \left(\frac{\partial^2 \ln Q}{\partial T^2} \right) > 0, T > 0, c_v > 0 \Rightarrow k > 0$$

Method 2:

$$S = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,v} + k \ln Q \Rightarrow \left(\frac{dS}{dT} \right)_{N,v} \text{ must be positive}$$

$$dS = k \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V} dT + kT \left(\frac{\partial^2 \ln Q}{\partial T^2} \right)_{N,V} dT + k \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right) dT$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right) = k \left[2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V} + T \left(\frac{\partial^2 \ln Q}{\partial T^2} \right)_{N,V} \right]$$

We know for spontaneous & irreversible process $\Delta S > 0$

$$\Rightarrow 2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V} + T \left(\frac{\partial^2 \ln Q}{\partial T^2} \right) > 0, T > 0, c_v > 0 \Rightarrow k > 0$$

5- Show that the entropy can be written as $S = -k \sum_{j=1}^N P_j \ln P_j$ where P_j is given by

Eq.(2-12).

Solution)

$$P_i = \frac{e^{-E_i/kT}}{Q}; Q = \sum_{i=1}^N e^{-E_i/kT} \Rightarrow dQ = \sum_{i=1}^N \frac{E_i}{kT^2} e^{-E_i/kT} dT$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right) = \frac{1}{kT^2} \sum_{i=1}^N E_i e^{-E_i/kT} \Rightarrow kT^2 \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_v = \sum_{i=1}^N E_i e^{-E_i/kT}$$

$$\frac{\sum_{i=1}^N E_i e^{-E_i/kT}}{\sum_{i=1}^N e^{-E_i/kT}} = \frac{\sum_{i=1}^N E_i e^{-E_i/kT}}{Q} = \sum_{i=1}^N P_i E_i \Rightarrow \sum_{i=1}^N E_i e^{-E_i/kT} = Q \sum_{i=1}^N P_i E_i$$

$$P_i = \frac{e^{-E_i/kT}}{Q} \Rightarrow \ln P_i = \frac{-E_i}{kT} - \ln Q$$

$$P_i \ln P_i = \frac{-E_i P_i}{kT} - P_i \ln Q \Rightarrow \sum_{i=1}^N P_i \ln P_i = \frac{-\sum_{i=1}^N E_i P_i}{kT} - \ln Q \sum_{i=1}^N P_i$$

$$\Rightarrow -k \sum_{i=1}^N P_i \ln P_i = + \frac{1}{T} \sum_{i=1}^N E_i P_i + k \ln Q$$

$$\frac{\sum_{i=1}^N E_i e^{-E_i/kT}}{Q} = \sum_{i=1}^N E_i P_i \quad \& \quad kT^2 \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_{N,V} = \sum_{i=1}^N E_i e^{-E_i/kT}$$

$$\sum_{i=1}^N E_i P_i = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V} \Rightarrow E = \sum_{i=1}^N E_i P_i$$

$$\Rightarrow -k \sum_{i=1}^N P_i \ln P_i = \frac{E}{T} + k \ln Q = S = -k \sum_{i=1}^N P_i \ln P_i$$

6- Maximize the function defined as “information” in information theory.

$I = \sum_j P_j \ln P_j$ subject to the two constraints $\sum_{j=1}^N P_j = 1$ and $\sum_j E_j P_j = E = \text{fixed}$.

Compare this result to that of problem 1-51.

Solution)

$$I = \sum_j P_j \ln P_j \quad \& \quad \text{equality constraints: } \sum P_i = 1 \quad \& \quad \sum P_i E_i = E$$

$$\begin{aligned}
F(P_j) &= \sum_{j=1}^N P_j \ln P_j + \alpha \left(\sum_{j=1}^N P_j - 1 \right) + \beta \left(\sum_{j=1}^N E_j P_j - E \right) \\
dF(P_j) &= \sum_{j=1}^N P_j \ln P_j + \sum_{j=1}^N P_j \frac{dP_j}{P_j} + \alpha \sum_{j=1}^N dP_j + \beta \sum_{j=1}^N E_j dP_j \\
\Rightarrow dF(P_j) &= \sum_{j=1}^N (\ln P_j + 1 + \alpha + \beta E_j) dP_j
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\text{We know: } dF &= \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial F}{\partial x_i} \right) dx_i \Rightarrow \left(\frac{\partial F}{\partial x_i} \right) = 0 \Rightarrow \max F \\
\Rightarrow \ln P_j + 1 + \alpha + \beta E_j &= 0 \Rightarrow \ln P_j = -1 - \beta E_j \\
\Rightarrow P_j &= C \exp(-\beta E_j)
\end{aligned}$$

8- Differentiate Eq. (2-16) with respect to β to derive Eq. (2-13).

Solution)

$$\begin{aligned}
Q &= \sum_{j=1}^N e^{-\beta E_j(N,V)} \Rightarrow \frac{\partial Q}{\partial \beta} = \sum_{j=1}^N -E_j(N,V) e^{-\beta E_j(N,V)} \\
\frac{1}{Q} \frac{\partial Q}{\partial \beta} &= \frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} = \frac{-\sum_{j=1}^N E_j e^{-\beta E_j}}{\sum_{j=1}^N e^{-\beta E_j}} = -\bar{E}(N,V,\beta)
\end{aligned}$$

9- Derive Eq. (2-24).

Solution)

$$\begin{aligned}
W(a,b) &= \frac{A!}{\prod a_j!} \frac{B!}{\prod b_k!} \quad \& \quad \sum a_j = A \quad \& \quad \sum b_k = B \\
\sum (a_j A_{jA} + b_j E_{jB}) &= E \\
\ln[W(a,b)] &= \ln A! - \sum \ln a_j! + \ln B! - \sum \ln b_k! \\
\ln W(a,b) &= A \ln A - A - \sum (a_j \ln a_j - a_j) + B \ln B - B - \sum (b_k \ln b_k - b_k) \\
F(a,b) &= A \ln A - \sum a_j \ln a_j + B \ln B - \sum b_k \ln b_k + \alpha (\sum a_j - A) \dots \\
&\dots - \gamma (\sum b_k - B) + \beta [\sum (a_j E_{jA} + b_k E_{kB}) - E] \\
dF(a,b) &= \sum_{j=1} -\ln a_j da_j - \sum a_j \frac{da_j}{a_j} - \sum \ln b_k db_k - \sum b_k \frac{db_k}{b_k} \dots \\
&\dots - \alpha \sum da_j - \gamma \sum db_k - \beta \sum E_{jA} da_j - \beta \sum E_{jB} db_k \\
dF(a,b) &= \sum (-\ln a_j - 1 - \alpha - \beta E_{jA}) da_j + \sum (-\ln b_k - 1 - \gamma - \beta E_{jB}) db_k \\
dF(a,b) &= \sum \left(\frac{\partial F}{\partial a_j} \right) da_j + \sum \left(\frac{\partial F}{\partial b_k} \right) db_k \\
\left(\frac{\partial F}{\partial a_j} \right) &= 0 \Rightarrow -\ln a_j - 1 - \alpha - \beta E_{jA} = 0 \Rightarrow \ln a_j = -1 - \alpha - \beta E_{jA} \\
\left(\frac{\partial F}{\partial b_k} \right) &= 0 \Rightarrow -\ln b_k - 1 - \gamma - \beta E_{jB} = 0 \Rightarrow \ln b_k = -1 - \gamma - \beta E_{jB} \\
\Rightarrow a_j &= C e^{-\beta E_{jA}} \quad \& \quad b_k = C' e^{-\beta E_{jB}}
\end{aligned}$$

$$\frac{a_j}{A} = \frac{e^{-\beta E_{jA}}}{\sum e^{-\beta E_{jA}}} = P_{iA} \quad \& \quad \frac{b_k}{B} = \frac{e^{-\beta E_{kB}}}{\sum e^{-\beta E_{kB}}} = P_{iB}$$

$$P_{ij} = P_{iA} P_{jB} = \frac{e^{-\beta E_{jA}}}{Q_A} \times \frac{e^{-\beta E_{jB}}}{Q_B}$$

$$Q_A = \sum e^{-\beta E_{jA}} \quad \& \quad Q_B = \sum e^{-\beta E_{jB}}$$

10- Derive Eq. (2-31) and (2-32).

Solution)

$$Q = \sum_{i=1}^N e^{-E_i/kT} \Rightarrow \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right) = \frac{1}{kT^2} \sum E_i e^{-E_i/kT}$$

$$\Rightarrow kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right) = \frac{\sum e^{-E_i/kT} \times E_i}{\sum e^{-E_i/kT}} = E$$

$$\Rightarrow E = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right) \quad eq(2-31)$$

$$S = -k \sum_{i=1}^N P_i \ln P_i \quad \& \quad P_i = \frac{e^{-E_i/kT}}{Q} \Rightarrow \ln P_i = -\frac{E_i}{kT} - \ln Q$$

$$\Rightarrow S = -k \sum_{i=1}^N \left(-\frac{E_i P_i}{kT} - P_i \ln Q \right) = \frac{1}{T} \sum_{i=1}^N E_i P_i + \ln Q \sum_{i=1}^N P_i$$

$$\Rightarrow S = \frac{E}{T} + k \ln Q \Rightarrow ST = E + kT \ln Q \Rightarrow E - TS = -kT \ln Q$$

$$\Rightarrow A = -kT \ln Q \quad ; \text{we know } P = -\left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_{N,T}$$

$$\Rightarrow P = -kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{T,V} \quad eq(2-32)$$

Method 2:

$$Q = \sum_{j=1}^N e^{-E_j(N,V)/kT} \Rightarrow dQ(N,V,T) = \sum_{j=1}^N \left(\frac{-1}{kT} \right) dE_j(N,V) e^{-E_j(N,V)/kT}$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right) = -\frac{1}{kT} \frac{\sum_{j=1}^N \left(\frac{\partial E_j}{\partial V} \right) e^{-E_j/kT}}{Q} = -\frac{1}{kT} \times P$$

$$\Rightarrow P = -kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{T,N}$$

11- Derive Eq. (2-31) through (2-33) by starting with $A = -kT \ln Q$.

Solution)

$$\Rightarrow A = -kT \ln Q \quad ; \text{we know } P = -\left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_{N,T}$$

$$\Rightarrow P = -\frac{\partial}{\partial V} (-kT \ln Q) = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right) \Rightarrow P = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)$$

$$\begin{aligned}
S &= - \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{N,v} \Rightarrow S = - \frac{\partial}{\partial T} (-kT \ln Q) \\
\Rightarrow S &= k \left[\ln Q + T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right) \right] \Rightarrow S = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right) + k \ln Q \\
A &= E - TS \Rightarrow A + TS = E \Rightarrow -kT \ln Q + kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right) + kT \ln Q = E \\
\Rightarrow E &= kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)
\end{aligned}$$

12- We can derive Eq. (2-36) directly by the method of Lagrange multipliers. We label the *levels* rather than the states by the subscript l . The degeneracy of l th level, whose energy is E_l , is Ω_l . The number of ways of distributing systems over levels, with degeneracy Ω_l is

$$W(a) = \frac{A!}{\prod_{i=1} a_i!} \prod_{i=1}^N \Omega_i^{a_i}$$

where a_i is the number of systems in the i th level. Maximize this, subject to the constraints

$$\sum_i a_i = A \quad \& \quad \sum_i a_i E_i = \varepsilon$$

to get

$$a_i^* = \frac{\Omega_i e^{-E_i / kT}}{\sum_i \Omega_i e^{-E_i / kT}}$$

Solution)

$$\begin{aligned}
W(a) &= \frac{A!}{\prod_{i=1} a_i!} \prod_{i=1}^N \Omega_i^{a_i} \Rightarrow \ln W(a) = \ln \left[\frac{A!}{\prod_{i=1} a_i!} \prod_{i=1}^N \Omega_i^{a_i} \right] \\
\Rightarrow \ln W(a) &= \ln A! + \sum_{i=1}^N \ln \Omega_i^{a_i} - \sum_{i=1}^N a_i \ln a_i \\
\Rightarrow \ln W(a) &= A \ln A - A + \sum_{i=1}^N a_i \ln \Omega_i - \sum_{i=1}^N a_i \ln a_i + \sum_{i=1}^N a_i
\end{aligned}$$

Now, define new objective function: $F(a)$

$$F(a) = A \ln A + \sum_{i=1}^N a_i \ln \Omega_i - \sum_{i=1}^N a_i \ln a_i - \alpha \left(\sum_{i=1}^N a_i - A \right) - \beta \left(\sum_{i=1}^N a_i E_i - E \right)$$

$$dF(a) = \sum_{i=1}^N \ln \Omega_i da_i - \sum_{i=1}^N \ln a_i da_i - \sum_{i=1}^N a_i \frac{da_i}{a_i} - \alpha \sum_{i=1}^N da_i - \beta \sum_{i=1}^N E_i da_i$$

$$dF(a) = \sum_{i=1}^N (\ln \Omega_i - \ln a_i - 1 - \alpha - \beta E_i) da_i$$

$$\text{We know: } F(a_1, a_2, \dots, a_i) \Rightarrow dF = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial F}{\partial a_i} \right) da_i$$

$$\Rightarrow \ln \Omega_i - \ln a_i - 1 - \alpha - \beta E_i = 0 \Rightarrow \ln a_i - \ln \Omega_i = -1 - \alpha - \beta E_i$$

$$\Rightarrow \frac{a_i}{\Omega_i} = C e^{-\beta E_i}; \sum_{i=1}^N a_i = A \Rightarrow C \sum_{i=1}^N \Omega_i e^{-\beta E_i} = A$$

$$C = \frac{A}{\sum_{i=1}^N \Omega_i e^{-\beta E_i}} \Rightarrow \frac{a_i}{A} = \frac{\Omega_i e^{-\beta E_i}}{\sum_{i=1}^N \Omega_i e^{-\beta E_i}}$$

13- Show that for a particle confined to a cube of length a that $p_j = \frac{2}{3} \frac{E_j}{V}$. By taking

the ensemble average of both sides, we have $\bar{p} = \frac{2}{3} \frac{\bar{E}}{V}$. If we use the fact that

$\bar{E} = \frac{3}{2} kT$ (to be proved in Chapter 5), we get the ideal gas equation of state.

Solution)

$$E_j = \frac{h^2 n^2}{8ma^2} \& a^3 = V \Rightarrow a = \sqrt[3]{V} \Rightarrow a^2 = V^{2/3} (V \text{ is volume})$$

$$\Rightarrow E_j = \frac{h^2 n^2 v^{-2/3}}{8m}; \text{we know } P_j = - \left(\frac{\partial E_j}{\partial V} \right)_N$$

$$dE_j = - \frac{2}{3} \frac{h^2 n^2}{8m} V^{-1} V^{-2/3} dV \Rightarrow \left(\frac{\partial E_j}{\partial V} \right)_N = \frac{-2h^2 n^2 V^{-2/3}}{3 \times 8m} V^{-1}$$

$$\Rightarrow - \left(\frac{\partial E_j}{\partial v} \right)_N = \frac{2}{3} \times \frac{E_j}{V} \Rightarrow P_j = \frac{2}{3} \times \frac{E_j}{V}$$

$$\bar{P} = \sum_{i=1}^N P_j P_j = - \frac{\sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial E_j}{\partial v} \right) \exp(-E_j / kT)}{\sum_{i=1}^N \exp(-E_j / kT)} = \frac{2}{3V} \times \frac{\sum_{i=1}^N E_j e^{-E_j / kT}}{\sum_{i=1}^N e^{-E_j / kT}}$$

$$\text{we know: } \frac{\sum_{i=1}^N E_j e^{-E_j / kT}}{\sum_{i=1}^N e^{-E_j / kT}} = \bar{E} \Rightarrow \bar{P} = \frac{2}{3} \frac{\bar{E}}{V}$$

$$\bar{E} = \frac{3}{2} \bar{P} \& \bar{E} = \frac{3}{2} NkT \Rightarrow \bar{P}V = RT$$

14- We shall show in Chapter 5 that the partition function of a monoatomic gas is:

$$Q(N, V, T) = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi m kT}{h^2} \right)^{3N/2} V^N$$

Derive expressions for the pressure and the energy from this partition function. Also show that the ideal gas equation of state is obtained if Q is of the form $f(T)V^N$,

where $f(T)$ is any function of temperature.

Solution)

$$\begin{aligned}
Q(N, V, T) &= \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3N/2} V^N \\
\Rightarrow \ln Q &= \frac{3N}{2} \ln \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right) + N \ln V - \ln(N!) \\
\Rightarrow \ln Q &= \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right) + \frac{3N}{2} \ln T + N \ln V - N \ln N + N \\
d \ln Q &= \frac{3N}{2} \frac{dT}{T} \Rightarrow \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N, V} = \frac{3N}{2T} \\
d \ln Q &= \frac{NdV}{V} \Rightarrow \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{N, T} = \frac{N}{V} \\
E &= kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N, V} = kT^2 \left(\frac{3N}{2T} \right) = \frac{3NkT}{2} \Rightarrow E = \frac{3RT}{2} \\
P &= kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{N, T} = kT \left(\frac{N}{V} \right) = \frac{NkT}{V} \Rightarrow P = \frac{RT}{V} \Rightarrow PV = RT \\
Q(N, V, T) &= F(T) V^N \Rightarrow \ln Q = \ln F(T) + N \ln V \\
\Rightarrow d \ln Q &= \frac{NdV}{V} \Rightarrow \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{T, N} = \frac{N}{V} \Rightarrow P = \frac{NkT}{V} \Rightarrow PV = RT
\end{aligned}$$

15- In Chapter 11 we shall approximate the partition function of a crystal by:

$$Q = \left(\frac{e^{-hv/2kT}}{1 - e^{-hv/2kT}} \right)^{3N} e^{U_0/kT}$$

where $\frac{hv}{k} \equiv \Theta_E$ is a constant characteristic of the crystal, and U_0 is the sublimation energy of the crystal. Calculate the heat capacity from this simple partition function and show that at high temperatures, one obtains the law of Dulong and Petit, namely, that $C_V \rightarrow 3Nk$ as $T \rightarrow \infty$.

Solution)

$$\begin{aligned}
Q &= \left(\frac{e^{-\Theta_E/2T}}{1 - e^{-\Theta_E/2T}} \right)^{3N} e^{u_0/kT} \Rightarrow \ln Q = 3N \ln \left(\frac{e^{-\Theta_E/2T}}{1 - e^{-\Theta_E/2T}} \right) + \frac{u_0}{kT} \\
\Rightarrow \ln Q &= \frac{-3N\Theta_E}{2T} + 3N \ln \left(1 - e^{-\Theta_E/2T} \right) + \frac{u_0}{kT} \\
d \ln Q &= \frac{3N\Theta_E}{2T^2} dT + \left(3N \times \frac{\Theta_E}{T^2} \times \frac{e^{-\Theta_E/2T}}{1 - e^{-\Theta_E/2T}} - \frac{u_0}{kT^2} \right) dT \\
\Rightarrow \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N, V} &= \frac{3N\Theta_E}{2T^2} + \frac{3N\Theta_E}{T^2} \times \frac{\exp(-\Theta_E/2T)}{1 - \exp(-\Theta_E/2T)} - \frac{u_0}{kT^2}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
u &= kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V} = \frac{3Nk\theta_E}{T^2} + \frac{2Nk\theta_E \exp\left(-\theta_{E/T}\right)}{1 - \exp\left(-\theta_{E/T}\right)} - u_0 \\
du &= 3Nk\theta_E \left[\frac{\left(\frac{\theta_E}{T^2}\right) e^{-\theta_{E/T}} \left(1 - e^{-\theta_{E/T}}\right) - e^{-\theta_{E/T}} \left(\frac{-\theta_E}{T^2}\right) e^{-\theta_{E/T}}}{\left(1 - e^{-\theta_{E/T}}\right)^2} \right] dT \\
\Rightarrow \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right) &= 3Nk \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 \frac{\exp\left(-\theta_{E/T}\right)}{\left[1 - \exp\left(-\theta_{E/T}\right)\right]^2} = c_v \\
\lim_{T \rightarrow \infty} c_v &= \lim_{T \rightarrow \infty} 3Nk \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 \times \frac{\exp\left(-\theta_{E/T}\right)}{\left[1 - \exp\left(-\theta_{E/T}\right)\right]^2} \\
&= \lim_{\gamma \rightarrow \infty} 3Nk \frac{\gamma^2 e^{-\gamma}}{(1 - e^{-\gamma})^2} = \frac{0}{0} \quad (\text{assume } \frac{\theta_E}{T} = \gamma) \\
&= 3Nk \lim_{\gamma \rightarrow \infty} \frac{2\gamma e^{-\gamma} - \gamma^2 e^{-\gamma}}{2(1 - e^{-\gamma})e^{-\gamma}} = \frac{0}{0} \quad (\text{using L'Hopital method}) \\
&= 3Nk \lim_{\gamma \rightarrow \infty} \frac{2e^{-\gamma} - 2\gamma e^{-\gamma} - 2\gamma e^{-\gamma} + \gamma^2 e^{-\gamma}}{2(-e^{-\gamma} + 2e^{-\gamma})} = 3Nk \times 1 \\
\Rightarrow \lim_{T \rightarrow \infty} c_v &= 3Nk
\end{aligned}$$

16- In Chapter 13 of this author's textbook *Statistical Thermodynamics*, it is shown that the partition function of an ideal gas of diatomic molecules in an external electric field ε is

$$Q(N, V, T, \varepsilon) = \frac{[q(V, T, \varepsilon)]^N}{N!}$$

where

$$q(V, T, \varepsilon) = V \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \left(\frac{8\pi^2 IkT}{h^2} \right) \frac{e^{-h\nu/2kT}}{1 - e^{-h\nu/kT}} \left(\frac{kT}{\mu\varepsilon} \right) \sinh\left(\frac{\mu\varepsilon}{kT} \right)$$

Here I is the moment of inertia of the molecule; ν is its fundamental vibrational frequency; and μ is the dipole moment. Using this partition function along with the thermodynamic relation, $dA = -SdT - PdV - Md\varepsilon$ where $M = N\bar{\mu}$, where $\bar{\mu}$ is the average dipole moment of a molecule in the direction of the external field ε , show that

$$\bar{\mu} = \mu \left[\coth\left(\frac{\mu\varepsilon}{kT} \right) - \frac{kT}{\mu\varepsilon} \right]$$

Sketch this result versus ε from $\varepsilon = 0$ to $\varepsilon = \infty$ and interpret it.

Solution)

$$q = V \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \left(\frac{8\pi^2 IkT}{h^2} \right) \left(\frac{e^{-hv/2kT}}{1 - e^{-hv/kT}} \right) \left(\frac{kT}{\mu\epsilon} \right) \sinh \left(\frac{\mu\epsilon}{kT} \right)$$

We know: $A = -kT \ln Q$ & $Q = \frac{q^N}{N!}$

$$\ln Q = N \ln q - \ln N! \Rightarrow \ln Q = N \ln q - N \ln N + N$$

$$\Rightarrow \ln Q = N \ln V + \frac{3N}{2} \ln \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right) + N \ln \left(\frac{8\pi^2 IkT}{h^2} \right) \dots$$

$$\dots + N \ln \left[\frac{\exp(-hv/2kT)}{1 - \exp(hv/2kT)} \right] + N \ln \left(\frac{kT}{\mu\epsilon} \right) + N \ln \left[\sinh \left(\frac{\mu\epsilon}{kT} \right) \right] - N \ln N + N$$

$$dA = -SdT - Pdv - Md\epsilon \Rightarrow \left(\frac{\partial A}{\partial \epsilon} \right)_{T,V,N} = -M$$

$$A = -kT \ln Q \Rightarrow -kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \epsilon} \right)_{T,V,N} = -M$$

$$\Rightarrow d \ln Q = \frac{-N}{\epsilon} d\epsilon + \frac{N\mu \cosh(\mu\epsilon/kT)}{kT \cosh(\mu\epsilon/kT)} d\epsilon$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \epsilon} \right) = -\frac{N}{\epsilon} + \frac{N\mu}{kT} \coth(\mu\epsilon/kT)$$

$$M = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \epsilon} \right) \Rightarrow M = -\frac{NkT}{\epsilon} + N\mu \coth(\mu\epsilon/kT)$$

$$\frac{M}{N} = \bar{\mu} = \mu \left[\coth \left(\frac{\mu\epsilon}{kT} \right) - \frac{kT}{\mu\epsilon} \right]$$

17- In Chapter 14 we shall derive an approximate partition function for a dense gas, which is the form

$$Q(N, V, T) = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3N/2} (V - Nb)^N e^{aN^2/VkT}$$

where a and b are constants that are given in terms of molecular parameters.

Calculate the equation of state from this partition function. What equation of state is this? Calculate the thermodynamic energy and the heat capacity and compare it with Problem 1-30.

Solution)

$$Q(N, V, T) = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3N/2} (V - Nb)^N e^{\frac{aN^2}{VkT}}$$

$$\ln Q = \frac{3N}{2} \ln \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right) + N \ln(V - Nb) + \frac{aN^2}{VkT} - N \ln N + N$$

$$d \ln Q = \frac{NdV}{V - Nb} - \frac{aN^2}{V^2 kT} dV \Rightarrow \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right) = \frac{N}{V - Nb} - \frac{aN^2}{V^2 kT}$$

$$P = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right) \Rightarrow P = \frac{NkT}{V - Nb} - \frac{aN^2}{V^2} \Rightarrow \left(P + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = RT$$

$$E = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right) \quad ; \text{This is vdW EOS.}$$

$$d \ln Q = \frac{3NdT}{2T} - \frac{aN^2}{V k T^2} dT \Rightarrow \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right) = \frac{3N}{2T} - \frac{aN^2}{V k T^2} = \dots$$

$$\dots kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right) \Rightarrow E = \frac{3RT}{2} - \frac{aN^2}{V} \quad \& \quad C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right) = \frac{3R}{2}$$

$$E = \frac{3RT}{2} - \frac{aN^2}{V} \Rightarrow dE = \frac{a}{v^2} dV + \frac{3R}{2} dT$$

$$dE = \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - P \right] dV + C_v dT \quad (\text{Problem 1-30})$$

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \Rightarrow dP = \frac{RdT}{v-b} \Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right) = \frac{R}{v-b}$$

$$\Rightarrow T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - P = \frac{a}{v^2} \quad \& \quad c_v = \frac{3R}{2} \Rightarrow dE = \frac{a}{v^2} dV + \frac{3R}{2} dT \quad o.k.$$

19- Derive equation 2-40.

Solution)

$$\sum_{j=1}^N e^{-E_j/kT} = n e^{-E_1/kT} + m e^{-E_{n+1}/kT} = n e^{-E_1/kT} \left[1 + \frac{m}{n} e^{-(E_{n+1}-E_1)/kT} \right]$$

$$\ln \sum_{j=1}^N e^{-E_j/kT} = \ln \left\{ n e^{-E_1/kT} \left[1 + \frac{m}{n} e^{-(E_{n+1}-E_1)/kT} \right] \right\} = \ln n - \frac{E_1}{kT} + \ln \left[1 + \frac{m}{n} e^{-(E_{n+1}-E_1)/kT} \right]$$

Assume $\frac{m}{n} \exp[-(E_{n+1} - E_1)/kT] = x$ & now write Taylor series of $\ln(1+x)$ around the point $x_0=0$.

$$\ln(1+x) = \ln(1+x_0) + \frac{1}{1+x_0} x = 0 + \frac{x}{1+0} = x$$

$$\Rightarrow \ln \left[1 + \frac{m}{n} e^{-(E_{n+1}-E_1)/kT} \right] \approx x = \frac{m}{n} e^{-(E_{n+1}-E_1)/kT}$$

$$\Rightarrow \ln \sum_{i=1}^N e^{-E_i/kT} = \ln n - \frac{E_1}{kT} + \frac{m}{n} e^{-(E_{n+1}-E_1)/kT}$$

$$\frac{\sum_{j=1}^N E_j e^{-E_j/kT}}{\sum_{j=1}^N e^{-E_j/kT}} = \frac{n E_1 e^{-E_1/kT} + m E_{n+1} e^{-E_{n+1}/kT}}{n e^{-E_1/kT} + m e^{-E_{n+1}/kT}} = \frac{-m E_1 e^{-E_{n+1}/kT} + m E_{n+1} e^{-E_{n+1}/kT}}{n e^{-E_1/kT} + m e^{-E_{n+1}/kT}} + E_1$$

$$= \frac{m e^{-E_{n+1}/kT} + (E_{n+1} - E_1)}{n e^{-E_1/kT} \left[1 + \frac{m}{n} e^{-(E_{n+1}-E_1)/kT} \right]} + E_1$$

$$= \frac{m}{n} (E_{n+1} - E_1) \exp[-(E_{n+1} - E_1)/kT] + E_1$$

$$\text{Since } \lim_{T \rightarrow 0} \frac{m}{n} \exp[-(E_{n+1} - E_1)/kT] = 0$$

$$\Rightarrow S = k \ln n - \frac{E_1}{T} + \frac{km}{n} e^{-\frac{(E_{n+1} - E_1)}{kT}} + \frac{m(E_{n+1} - E_1)}{nT} e^{-(E_{n+1} - E_1)/kT} + \frac{E_1}{T}$$

$$\Rightarrow S = k \ln n + \frac{km}{n} e^{-(E_{n+1} - E_1)/kT} + \frac{m(E_{n+1} - E_1)}{nT} e^{-(E_{n+1} - E_1)/kT}$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = k \ln n + \lim_{T \rightarrow 0} \frac{km}{n} e^{-(E_{n+1} - E_1)/kT} + \lim_{T \rightarrow 0} \frac{m - (E_{n+1} - E_1)}{nT} e^{-\frac{(E_{n+1} - E_1)}{kT}}$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{m}{n} e^{-(E_{n+1} - E_1)/kT} = 0$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{m - (E_{n+1} - E_1)}{nT} e^{-(E_{n+1} - E_1)/kT} = 0$$

$$\Rightarrow \lim_{T \rightarrow 0} S = k \ln n$$

Chapter 3

Other Ensemble and fluctuations

1- Derive Eq. (3-5).

Solution)

$$W(\{a_{Nj}\}) = \frac{A!}{\prod_N \prod_j a_{Nj}!}$$

$$\text{Equality constraints: } \begin{cases} \sum_N \sum_j a_{Nj} = A & ; \sum_N \sum_j a_{Nj} N = N \\ \sum_N \sum_j a_{Nj} E_{Nj} = E \end{cases}$$

$$\ln W = \ln A! - \sum_N \sum_j \ln a_{Nj}! = A \ln A - A - \sum_N \sum_j a_{Nj} \ln a_{Nj} + \sum_N \sum_j a_{Nj}$$

$$\Rightarrow \ln W = A \ln A - \sum_N \sum_j a_{Nj} \ln a_{Nj}$$

$$F(a_{Nj}) = A \ln A - \sum_N \sum_j a_{Nj} \ln a_{Nj} - \alpha^* \left[\sum_N \sum_j a_{Nj} - A \right] \dots$$

$$\dots - \beta \left[\sum_N \sum_j a_{Nj} E_{Nj} - E \right] - \gamma \left[\sum_N \sum_j a_{Nj} N - N \right]$$

$$dF(a_{Nj}) = + \sum_N \sum_j (-\ln a_{Nj} - 1 - \alpha^* - \beta E_{Nj} - \gamma N) da_{Nj}$$

$$\left(\frac{\partial F(a_{Nj})}{\partial a_{Nj}} \right) = 0 \Rightarrow -\ln a_{Nj} - 1 - \alpha^* - \beta E_{Nj} - \gamma N = 0$$

$$\Rightarrow \ln a_{Nj} = -1 - \alpha^* - \beta E_{Nj} - \gamma N \Rightarrow a_{Nj}^* = e^{-\alpha^*} e^{-\beta E_{Nj}} e^{-\gamma N}$$

6- Derive the principal thermodynamic connection formulas of the grand canonical ensemble starting from $pV = kT \ln \Xi$ and $d(pV) = SdT + Nd\mu + pdV$.

Solution)

$$PV = kT \ln \Xi \quad \& \quad d(PV) = SdT + Nd\mu + PdV$$

$$\left(\frac{\partial(PV)}{\partial T} \right)_{\mu, V} = S \Rightarrow \frac{\partial}{\partial T} (kT \ln \Xi) = S$$

$$\Rightarrow S = k \ln \Xi + kT \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial T} \right)_{\mu, V} \Rightarrow S = k \left[\ln \Xi + \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \ln T} \right)_{\mu, V} \right]$$

$$\left[\frac{\partial(PV)}{\partial \mu} \right]_{T, V} = N \Rightarrow N = kT \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} \right)_{T, V}$$

$$\left[\frac{\partial(PV)}{\partial V} \right]_{T, \mu} = P \Rightarrow P = kT \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial V} \right)_{T, \mu}$$

$$G = \mu N = E + PV - TS \Rightarrow E = \mu N + TS - PV$$

$$\Rightarrow E = kT \mu \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} \right)_{T, V} + kT \ln \Xi + kT^2 \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial T} \right)_{\mu, V} - kT \ln \Xi$$

$$\Rightarrow E = kT \mu \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} \right)_{T, V} + kT^2 \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial T} \right)_{\mu, V} = kT \left[\left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \ln \mu} \right)_{T, V} + \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \ln T} \right) \right]$$

$$\begin{aligned}
G = \mu N &= kT\mu \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} \right)_{T,V} \Rightarrow G = kT \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \ln \mu} \right)_{T,V} \\
A = E - TS &= kT\mu \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} \right)_{T,V} + kT^2 \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial T} \right)_{\mu,V} - kT \ln \Xi - kT^2 \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial T} \right) \\
A &= kT\mu \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} \right)_{T,V} - kT \ln \Xi
\end{aligned}$$

8- In the next chapter we shall see the grand partition function of an ideal monoatomic gas is $\Xi = e^{q\lambda}$ where $q = \left(2\pi mkT/h^2 \right)^{3/2} V$. Derive the thermodynamic properties of an ideal monoatomic gas from Ξ .

Solution)

$$\begin{aligned}
\Xi &= e^{q\lambda} \Rightarrow \ln \Xi = q\lambda \quad \& \quad q = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V \quad \& \quad \lambda = e^{\mu/kT} \\
\Rightarrow \ln \Xi &= \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V e^{\mu/kT} \\
d \ln \Xi &= \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V \left(\frac{1}{kT} \right) e^{\mu/kT} d\mu \\
\Rightarrow \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} \right)_{T,V} &= \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V \left(\frac{1}{kT} \right) e^{\mu/kT} = \frac{q\lambda}{kT} \\
N &= kT \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} \right)_{T,V} \Rightarrow N = kT \times \frac{q\lambda}{kT} \Rightarrow N = q\lambda \\
d \ln \Xi &= \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \left(\frac{3}{2} \right) T^{1/2} V e^{\mu/kT} + \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V \left(\frac{-\mu}{kT^2} \right) e^{\mu/kT} \\
\Rightarrow \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial T} \right) &= \frac{3V}{2T} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} e^{\mu/kT} - \frac{\mu V}{kT^2} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} e^{\mu/kT} \\
\Rightarrow \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial T} \right) &= \frac{3q\lambda}{2T} - \frac{\mu q\lambda}{kT^2} \\
E &= kT\mu \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} \right)_{T,V} + kT^2 \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial T} \right)_{\mu,V} = q\lambda\mu + \frac{3q\lambda kT}{2} - \mu q\lambda \\
\Rightarrow E &= \frac{3}{2} q\lambda kT = \frac{3}{2} NkT \\
A &= kT\mu \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} \right) - kT \ln \Xi = kT\mu \left(\frac{q\lambda}{kT} \right) - kT q\lambda \\
\Rightarrow A &= \mu q\lambda - q\lambda = N(\mu - 1) \Rightarrow A = N(\mu - 1) \\
G &= kT\mu \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} \right)_{T,V} = kT\mu \times \frac{q\lambda}{kT} = \mu q\lambda \Rightarrow G = N\mu \\
PV &= kT \ln \Xi \Rightarrow PV = kT q\lambda \Rightarrow PV = NkT \Rightarrow PV = nRT
\end{aligned}$$

9- Show that the partition function appropriate to an isothermal-isobaric ensemble is:

$$\Delta(N, p, T) = \sum_E \sum_V \Omega(N, V, E) e^{-\frac{E}{kT}} e^{-pV/kT}$$

Derive the principal thermodynamic connection formulas for this ensemble.

Solution)

We want to drive the partition function of isobaric-isothermal ensemble:

$$\Delta(N, P, T) = \sum_E \sum_V \Omega(N, V, E) e^{-\frac{E}{kT}} e^{-pV/kT}$$

$$\sum_V \sum_j a_{v,j} = A$$

$a_{v,j}$ تعداد سیستمهایی که دارای حجم V هستند و در تراز انرژی j ام قرار دارند.

N,P,T	N,P,T	N,P,T
N,P,T	N,P,T	N,P,T
N,P,T	N,P,T	N,P,T
N,P,T	N,P,T	N,P,T

$$\sum_v \sum_j a_{v,j} E_{v,j} = E ; \sum_v \sum_j a_{v,j} v = V$$

$$W = \frac{A!}{\prod_V \prod_j a_{v,j}!} \Rightarrow \ln W = \ln A! - \sum_v \sum_j \ln a_{v,j}!$$

$$\Rightarrow \ln W = A \ln A - A - \sum_v \sum_j a_{v,j} \ln a_{v,j} - \sum_v \sum_j a_{v,j}$$

$$\ln W = A \ln A - \sum_v \sum_j a_{v,j} \ln a_{v,j}$$

Now, we define new objective function under three equality constraints:

$$F(a_{v,j}) = A \ln A - \sum_v \sum_j a_{v,j} \ln a_{v,j} - \alpha \left[\sum_v \sum_j a_{v,j} - A \right] \dots$$

$$\dots - \beta \left[\sum_v \sum_j a_{v,j} E_{v,j} - E \right] - \gamma \left[\sum_v \sum_j a_{v,j} v - V \right]$$

$$dF(a_{v,j}) = \sum_v \sum_j (-\ln a_{v,j} - 1 - \alpha - \beta E_{v,j} - \gamma v) da_{v,j}$$

$$\left(\frac{\partial F(a_{v,j})}{\partial a_{v,j}} \right) = 0 \Rightarrow -\ln a_{v,j}^* - 1 - \alpha - \beta E_{v,j} - \gamma v = 0$$

$$\Rightarrow \ln a_{v,j}^* = -1 - \alpha - \beta E_{v,j} - \gamma v \Rightarrow a_{v,j}^* = e^{-\alpha^*} e^{-\beta E_{v,j}} e^{-\gamma v}$$

$$P_{v,j}(N, P, T) = \frac{a_{v,j}^*}{A} = \frac{e^{-\beta E_{v,j}} e^{-\gamma v}}{\sum_V \sum_E e^{-\beta E_{v,j}} e^{-\gamma v}} = \frac{e^{-\beta E_{v,j}} e^{-\gamma v}}{\Delta}$$

$$\ln p_i = -\beta E_{v,j} - \gamma v - \ln \Delta$$

$$\text{From information theory: } S = -k \sum p_i \ln p_i$$

$$\Rightarrow S = k\beta \sum p_i E_i + k\gamma \sum p_i V_i + k \ln \Delta \sum p_i$$

$$\Rightarrow S = k\beta\bar{E} + k\gamma\bar{V} + k \ln \Delta$$

We know from classical thermodynamics: $G=E+PV-TS$

$$\Rightarrow S = \frac{\bar{E}}{T} + \frac{P}{T}\bar{v} - \frac{\bar{G}}{T} \Rightarrow k\beta = \frac{1}{T} \Rightarrow \beta = \frac{1}{kT}$$

$$\gamma = \frac{P}{T} \Rightarrow \gamma = \frac{P}{kT} \quad \& \quad k \ln \Delta = -\frac{G}{T} \Rightarrow G = -kT \ln \Delta$$

$$\Rightarrow \Delta(N, P, T) = \sum_v \sum_E \Omega(N, V, E) e^{-E/kT} e^{-Pv/kT}$$

$$dG = -SdT + VdP + \mu dN \Rightarrow \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, N} = -S$$

$$\Rightarrow \frac{\partial}{\partial T}(-kT \ln \Delta) = -S \Rightarrow S = k \ln \Delta + kT \left(\frac{\partial \ln \Delta}{\partial T} \right)_{P, N}$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, N} = V \Rightarrow V = \frac{\partial}{\partial P}(-kT \ln \Delta) \Rightarrow V = -kT \left(\frac{\partial \ln \Delta}{\partial P} \right)_{T, N}$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T, P} = \mu \Rightarrow \mu = \frac{\partial}{\partial N}(-kT \ln \Delta) \Rightarrow \mu = -kT \left(\frac{\partial \ln \Delta}{\partial N} \right)_{T, P}$$

$$G = H - TS \Rightarrow -kT \ln \Delta = H - kT \ln \Delta - kT^2 \left(\frac{\partial \ln \Delta}{\partial T} \right)_{N, P}$$

$$\Rightarrow H = kT^2 \left(\frac{\partial \ln \Delta}{\partial T} \right)_{N, P}$$

$$H = E + PV \Rightarrow kT^2 \left(\frac{\partial \ln \Delta}{\partial T} \right)_{N, P} = E - kTP \left(\frac{\partial \ln \Delta}{\partial T} \right)$$

$$\Rightarrow E = kT \left(\frac{\partial \ln \Delta}{\partial \ln T} \right)_{N, P} + kT \left(\frac{\partial \ln \Delta}{\partial \ln T} \right)_{T, N}$$

$$A = E - TS = kT \left(\frac{\partial \ln \Delta}{\partial \ln T} \right)_{N, P} + kT \left(\frac{\partial \ln \Delta}{\partial \ln P} \right)_{T, N} - kT \ln \Delta - kT \left(\frac{\partial \ln \Delta}{\partial \ln P} \right)_{N, P}$$

$$\Rightarrow A = kT \left(\frac{\partial \ln \Delta}{\partial \ln P} \right)_{T, N} - kT \ln \Delta$$

10- In Problem 5-17 we shall show that the isothermal-isobaric partition function of an ideal monoatomic gas is:

$$\Delta = \left[\frac{(2\pi m)^{3/2} (kT)^{5/2}}{ph^3} \right]$$

Derive the thermodynamic properties of an ideal monoatomic gas from Δ .

Solution)

$$\Delta \left[\frac{(2\pi m)^{3/2} (kT)^{5/2}}{Ph^3} \right]^N \Rightarrow \ln \Delta = N \ln \left[\frac{(2\pi m)^{3/2} (kT)^{5/2}}{Ph^3} \right]$$

$$\Rightarrow \ln \Delta = \frac{3N}{2} \ln(2\pi m) + \frac{5N}{2} \ln(KT) - N \ln p - 3N \ln h$$

$$\begin{aligned}
d \ln \Delta &= \frac{5\Delta}{2} \frac{dT}{T} \Rightarrow \left(\frac{\partial \ln \Delta}{\partial T} \right) = \frac{5N}{2T} \\
d \ln \Delta &= \frac{-N}{P} dP \Rightarrow \left(\frac{\partial \ln \Delta}{\partial P} \right) = \frac{-N}{P} \\
d \ln \Delta &= \left[\frac{3}{2} \ln(2\pi m) + \frac{5}{2\ln} (kT) - \ln P - 3 \ln h \right] dN \\
\Rightarrow \left(\frac{\partial \ln \Delta}{\partial N} \right)_{T,P} &= \frac{3}{2} \ln(2\pi m) + \frac{5}{2} \ln(kT) - \ln P - 3 \ln h \\
V &= -kT \left(\frac{\partial \ln \Delta}{\partial P} \right) = -kT \left(\frac{-N}{P} \right) = \frac{kTN}{P} \Rightarrow PV = NkT = nRT \\
\mu &= -kT \left(\frac{\partial \ln \Delta}{\partial N} \right)_{T,P} \\
\Rightarrow \mu &= \frac{-3kT}{2} \ln(2\pi m) - \frac{5kT}{2} \ln(kT) + kT \ln P + 3kT \ln h \\
S &= k \ln \Delta + kT \left(\frac{\partial \ln \Delta}{\partial T} \right) \\
S &= \frac{3Nk}{2} \ln(2\pi m) + \frac{5Nk}{2} \ln(kT) - Nk \ln P - 3Nk \ln h + \frac{5Nk}{2} \\
G &= -kT \ln \Delta \\
G &= \frac{-3NkT}{2} \ln(2\pi m) - \frac{5NkT}{2} \ln(kT) + NkT \ln p + 3NkT \ln h \\
E &= kT^2 \left(\frac{\partial \ln \Delta}{\partial T} \right)_{N,P} + kTP \left(\frac{\partial \ln \Delta}{\partial P} \right)_{N,T} \\
E &= kT^2 \left(\frac{5N}{2T} \right) + kTP \left(\frac{-N}{P} \right) = \frac{5NkT}{2} - NkT \Rightarrow E = \frac{3}{2} NkT
\end{aligned}$$

11- Derive Eq. (3-23) starting from Eq. (1-37).

Solution)

$$\begin{aligned}
\Omega(N, V, E) &= \frac{1}{\Gamma(N+1) \Gamma\left[\left(\frac{3N}{2}\right) + 1\right]} \left(\frac{2\pi m a^2 E}{h^2} \right)^{3N/2} \\
\ln \Omega(N, V, E) &= N \ln \left(\frac{2\pi m a^2 E}{h^2} \right)^{3/2} - \ln[\Gamma(N+1)] - \ln \left[\Gamma\left[\left(\frac{3N}{2}\right) + 1\right] \right] \\
\ln \Omega &= N \ln \left(\frac{2\pi m a^2 E}{h^2} \right)^{3/2} - \ln N! - \ln \left(\frac{3N}{2} \right)! \\
\ln \Omega &= N \ln \left(\frac{2\pi m a^2 E}{h^2} \right)^{3/2} - N \ln N + N - \frac{3N}{2} \ln \frac{3N}{2} + \frac{3N}{2} \\
S &= Nk \ln \left[\left(\frac{2\pi m a^2 E}{h^2} \right)^{3/2} V \right] - Nk \ln N + \frac{5Nk}{2} - \frac{3Nk}{2} \ln N - \frac{3Nk}{2} \ln \frac{3}{2}
\end{aligned}$$

$$S = Nk \ln \left[\left(\frac{2\pi m E}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{V}{N N^{\frac{3}{2}} \left(\frac{3}{2} \right)^{\frac{3}{2}}} \right] + \frac{5Nk}{2} \quad \& \quad E = \frac{3}{2} NkT$$

$$S = Nk \ln \left[\left(\frac{4\pi m \times 3NkT}{3 \times 2h^2} \right)^{\frac{3}{2}} V N^{-\frac{5}{2}} \right] + Nk \ln e^{\frac{5}{2}}$$

$$S = Nk \ln \left[\left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} N^{\frac{3}{2}} V N^{-\frac{5}{2}} \right] + Nk \ln e^{\frac{5}{2}}$$

$$S = Nk \ln \left[\left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{V e^{\frac{5}{2}}}{N} \right]$$

Chapter 4

Ideal Monoatomic Gas

1- Convert Boltzman's constant $k = 1.3806 \times 10^{-16} \text{ erg molecule}^{-1} \text{ deg}^{-1}$ to $\text{cm}^{-1} \text{ molecule}^{-1} \text{ deg}^{-1}$ and to $\text{eV molecule}^{-1} \text{ deg}^{-1}$.

Solution)

$$1\text{ev}=1.6021\text{E}-12 \text{ erg} \quad \& \quad 1\text{ev}=8.06554093\text{E}3 \text{ cm}^{-1}$$

$$k = 1.3806\text{E} - 16 \frac{\text{erg}}{\text{molecule deg}}$$

$$\Rightarrow k = 1.3806\text{E} - 16 / 1.6021\text{E} - 12 \Rightarrow k = 8.61744\text{E} - 5 \text{ eV/molecule deg}$$

$$k = 8.61744\text{E} - 5 \times 8.06554093\text{E}3 \Rightarrow K = 0.6951 \text{ cm}^{-1} / \text{molecule deg}$$

2- By considering the special case of an ideal gas, determine the order of magnitude of E , A , G , S , C_v , and μ . Express your answers in terms of N , kT or Nk , whichever is appropriate.

Solution)

$$E = \frac{3}{2} NkT \Rightarrow E = O(NkT) \quad \& \quad C_v = \frac{3}{2} Nk \Rightarrow C_v = O(Nk)$$

$$S = Nk \ln \left[\left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{Ve^{\frac{3}{2}}}{N} \right] \Rightarrow S = O(Nk)$$

$$A = -NkT \ln \left[\left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{Ve}{N} \omega_{el} \right] \Rightarrow A = O(NkT)$$

$$G = E + PV - TS = \frac{3}{2} NkT + NkT - NkT \ln \left[\left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{Ve^{\frac{3}{2}}}{N} \right]$$

$$G = NkT \left\{ \frac{5}{2} - \ln \left[\left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{Ve^{\frac{3}{2}}}{N} \right] \right\} = -NkT \ln \left[\left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{V}{N} \right]$$

$$\Rightarrow G = O(NkT)$$

$$\frac{G}{N} = \mu \Rightarrow \mu = kT \left\{ -\ln \left[\left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{V}{N} \right] \right\} \Rightarrow \mu = O(kT)$$

3- Calculate the value of n_x , n_y and n_z for the case $n_x = n_y = n_z$ for a hydrogen atom (atomic weight 1.0) in a box of dimensions 1 cc if the particle has a kinetic energy $3kT/2$, for $T = 27^\circ\text{C}$. What significant fact does this calculation illustrate?

Solution)

$$\varepsilon = \frac{h^2}{8ma^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \Rightarrow \varepsilon = \frac{3h^2 n_x^2}{8ma^2} \quad \& \quad \varepsilon = \frac{3}{2} kT$$

$$\frac{3h^2 n_x^2}{8ma^2} = \frac{3}{2} kT \Rightarrow n_x^2 = \frac{4ma^2 kT}{h^2} \Rightarrow n_x = \frac{2a}{h} (mkT)^{\frac{1}{2}}$$

$$n_x = \frac{2 \times \sqrt[3]{10^{-6}} (1.661\text{E} - 27 \times 1.381\text{E} - 23 \times 300.15)^{\frac{1}{2}}}{6.626\text{E} - 34}$$

$$n_x = 7.92\text{E}7; n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = n^2 \Rightarrow n^2 = 3n_x^2 \Rightarrow n = 137.2\text{E}6$$

For very large n , the number of degenerate states is proportional to the surface area of the sphere of radius n in this space. Therefore the degeneracy is proportional to n^2 . Actually since the allowed values of n_x, n_y, n_z are integer, we have counted states as degenerate that are not exactly degenerate. However, for large enough n , these states will be so close in energy that for practical (experimental) purposes we can take them to be degenerate. $n=1.372E8$

Thus the most probable value of n is $1.372E8$ and the degeneracy is of order $1.372E8$ for this level.

4- Calculate the entropy of Ne at 300 K and 1 atmosphere. Use the entropy, in turn, to estimate the "translational" degeneracy of the gas.

Solution)

$$S = Nk \ln \left[\left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{Ve^{5/2}}{N} \right] + Nk \ln(\omega_{el})$$

$$PV = NkT \Rightarrow \frac{V}{N} = \frac{kT}{P} = \frac{1.381E-23 \times 300}{1.01325E5} = 4.0888E-26$$

$$\left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} = \left(\frac{2\pi \times 1.661E-27 \times 20.179 \times 1.381E-23 \times 300}{(6.626E-34)^2} \right)^{3/2} = 8.86E31$$

$$S = 6.022E23 \times 1.381E-23 \ln(8.86E31 \times 4.0888E-26 \times e^{5/2})$$

$$\Rightarrow S = 146.39 \text{ J / K} = 34.97 \text{ cal / K}$$

$\omega(\epsilon)$ is the number of energy states between ϵ & $\epsilon + d_\epsilon$, or, in other words, the effective degeneracy.

$$\omega(\epsilon) = \frac{\pi}{4} \left(\frac{8ma^2}{h^2} \right)^{3/2} \epsilon^{1/2} = \frac{\pi}{4} V \left(\frac{8m}{h^2} \right)^{3/2} \left(\frac{3kTN}{2} \right)^{1/2}$$

$$\Rightarrow \omega(\epsilon) = \frac{\pi}{4} \times 4.0888E-26 \times 6.022E23 \left(\frac{8 \times 1.661E-27 \times 20.179}{(6.626E-34)^2} \right)^{3/2} \times \left(\frac{3RT}{2} \right)^{1/2}$$

$$\Rightarrow \omega(\epsilon) = 9.23E60 \left(\frac{3 \times 6.022E23 \times 1.381E-23 \times 300}{2} \right)^{1/2} = 5.65E62$$

5- Calculate the entropy of 1 mole of argon at 298 K and 1 atm and compare this to Table 5-3.

Solution)

$$P=1 \text{ atm} \quad T=298 \text{ K}, n=1, h=6.626E-34 \text{ J.s}, k=1.381E-23 \text{ JK}^{-1}$$

$$S = Nk \ln \left[\left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V \frac{e^{5/2}}{N} \right] + Nk \ln \omega_{el}$$

$$PV = NkT \Rightarrow \frac{V}{N} = \frac{kT}{P} \Rightarrow \frac{V}{N} e^{5/2} = 4.948E-25$$

$$\frac{\pi mkT}{h^2} = \frac{2\pi mkT}{h^2} M = 9.783E19 \times M$$

$$\Rightarrow \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} = 9.676E29.M^{3/2}$$

$$\Rightarrow S = N_0 k \ln(4.78756E5 \times M^{3/2} \times \omega_{e1})$$

نام ماده	He	Ne	Ar	Kr	Xe	C	Na	Al
ω_{e1}	1	1	1	1	1	1	2	2
M	4	20.179	39.948	83.8	131.29	12.011	22.9877	26.98154

After calculation:

نام ماده	He	Ne	Ar	Kr
S(J/K)	126.062946	146.2533491	154.7704859	164.0123282
S(cal/K)	30.1153721	34.93816271	36.97336023	39.1811582
S(cal/K)	30.11	34.94	36.97	39.18

The last row is data in table 5-3

نام ماده	Xe	C	Na	Al
S(J/K)	169.6131072	139.7790966	153.6423959	155.6396199
S(cal/K)	40.51913694	33.3920441	36.70386906	37.18098898
S(cal/K)	40.52	37.76	36.7	39.36

6- The quantum mechanical energy of a particle confined to a rectangular parallelepiped of lengths a, b and c is:

$$\varepsilon_{n_x n_y n_z} = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right)$$

Show that the translational partition function for this geometry is the same as that of a cube of the same volume.

Solution)

$$q_{trans} = \sum_{n_x=1}^{\infty} e^{-\beta \varepsilon_{n_x n_y n_z}} = \sum_{n_x=1}^{\infty} e^{-\frac{\beta h^2 n_x^2}{8ma^2}} \sum_{n_y=1}^{\infty} e^{-\frac{\beta h^2 n_y^2}{8mb^2}} \sum_{n_z=1}^{\infty} e^{-\frac{\beta h^2 n_z^2}{8mc^2}}$$

$$\Rightarrow q_{trans} = \int_0^{\infty} e^{-\beta h^2 n_x^2 / 8ma^2} dn_x \int_0^{\infty} e^{-\beta h^2 n_y^2 / 8mb^2} dn_y \int_0^{\infty} e^{-\beta h^2 n_z^2 / 8mc^2} dn_z$$

$$\text{We know } \int_0^{\infty} e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{a} \right)^{1/2}$$

$$\Rightarrow q_{tr} = \frac{1}{2} \left(\frac{8ma^2 \pi}{\beta h^2} \right)^{1/2} \times \frac{1}{2} \left(\frac{8mb^2 \pi}{\beta h^2} \right)^{1/2} \times \frac{1}{2} \left(\frac{8mc^2 \pi}{\beta h^2} \right)^{1/2}$$

$$\Rightarrow q_{tr} = \frac{1}{8} \left(\frac{8m}{\beta h^2} \right)^{3/2} a.b.c = \frac{1}{8} \left(\frac{8mkT}{h^2} \right)^{3/2} V = \left(\frac{2mkT}{h^2} \right)^{3/2} V$$

7- Given that the quantum mechanical energy levels of a particle in a two-dimensional box are

$$\varepsilon = \frac{h^2}{8ma^2} (s_x^2 + s_y^2) \quad \& \quad s_x, s_y = 1, 2, \dots$$

First calculate the density of states $\omega(\varepsilon)d\varepsilon$, that is, the number of states between ε and $\varepsilon + d\varepsilon$, and use this to find the translational partition function of a two-dimensional ideal gas. Then find the partition function by another method. And finally find the equation of state, the thermodynamic energy E , the heat capacity C_A , and the entropy. This is a model for a gas absorbed onto a surface or for long-chain fatty acids on the surface of water, say, as long as the number of molecule per unit area is small enough. Solution)

$$\frac{8ma^2\varepsilon}{h^2} = s_x^2 + s_y^2 = R^2 \Rightarrow \frac{8ma^2\varepsilon}{h^2} = R^2$$

$$\Rightarrow \Phi(\varepsilon) = \frac{1}{4}(\pi R^2) = \frac{1}{4} \times \pi \times \frac{8ma^2\varepsilon}{h^2} \Rightarrow \Phi(\varepsilon) = \frac{2ma^2\varepsilon}{h^2}$$

$$\omega(\varepsilon, \Delta\varepsilon) = \Phi(\varepsilon + \Delta\varepsilon) - \Phi(\varepsilon) = \Phi'(\varepsilon)d\varepsilon$$

We know $f(x + \Delta x)f(x) \approx f'(x)\Delta x$

$$\Rightarrow \omega(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{2\pi ma^2}{h^2}d\varepsilon$$

$$q_{tr} = \int_0^\infty \omega(\varepsilon)e^{-\beta\varepsilon}d\varepsilon = \int_0^\infty \frac{2\pi ma^2}{h^2}e^{-\beta\varepsilon}d\varepsilon = \frac{2\pi ma^2}{h^2} \int_0^\infty e^{-\beta\varepsilon}d\varepsilon$$

$$e^{-\beta\varepsilon} = u \Rightarrow -\beta e^{-\beta\varepsilon}d\varepsilon = du \Rightarrow e^{-\beta\varepsilon}d\varepsilon = \frac{-du}{\beta}$$

$$\Rightarrow \int e^{-\beta\varepsilon}d\varepsilon = \int \frac{-du}{\beta} = \frac{-u}{\beta} = \frac{-e^{-\beta\varepsilon}}{\beta} \Rightarrow \int_0^\infty e^{-\beta\varepsilon}d\varepsilon = \frac{1}{\beta}$$

$$\Rightarrow q_{tr} = \frac{2\pi ma^2}{h^2} \times \frac{1}{\beta} \Rightarrow q_{tr} = \frac{2\pi ma^2}{\beta h^2} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right) S$$

$$q_{tr} = \sum_{s_x, s_y} e^{-\beta\varepsilon_{s_x s_y}} = \sum_{s_x=1}^\infty e^{-\beta h^2 s_x^2 / 8ma^2} \sum_{s_y=1}^\infty e^{-\beta h^2 s_y^2 / 8ma^2}$$

$$= \left(\sum_{s=1}^\infty e^{-\beta h^2 s^2 / 8ma^2} \right)^2 = \left[\int_0^\infty e^{-\beta h^2 s^2 / 8ma^2} ds \right]^2$$

$$\int_0^\infty e^{-\beta h^2 s^2 / 8ma^2} ds = \frac{1}{2} \left(\frac{8ma^2\pi}{\beta h^2} \right)^{1/2}$$

$$\Rightarrow q_{tr} = \frac{1}{4} \times \frac{8mkT\pi}{h^2} S \Rightarrow q_{tr} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right) S$$

$$Q = \frac{q^N}{N!} \Rightarrow \ln Q = N \ln q - N \ln N + N$$

$$\Rightarrow \ln Q = N \ln \left[\left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right) S \right] - N \ln N + N$$

$$\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial S} \right) = \frac{N}{S}; P = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial S} \right)_{N,T} \Rightarrow PS = NkT$$

$$E = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial S} \right) = kT^2 \left(\frac{N}{T} \right) \Rightarrow E = NkT$$

$$C_A = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_S = Nk \Rightarrow C_A = Nk$$

$$S = k \ln Q + kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial S} \right) = kN \ln \left[\left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right) S \right] - Nk \ln N + Nk + kT \left(\frac{N}{T} \right)$$

$$\Rightarrow S = Nk \ln \left[\left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right) S \right] - Nk \ln + 2Nk$$

$$\Rightarrow S = Nk \ln \left[\left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right) \frac{S}{N} e^2 \right]$$

8- Calculate the entropy of mixture of 50 percent neon and 50 percent argon at 500 K and 10 atm, assuming ideal behavior.

Solution)

$$S^{ig}(T, P) = \sum y_K s_K^{ig}(T, P) - R \sum y_K \ln y_K$$

$$S^{ig}(T, P) = 0.5(S_{Ne}^{ig} + S_{Ar}^{ig}) - 0.5N_A k \times 2 \ln 0.5$$

$$S = Nk \ln \left[\left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{V e^{5/2}}{N} \right]$$

$$PV = NkT \Rightarrow \frac{V}{N} = \frac{kT}{P} = \frac{1.381E - 23 \times 500}{10 \times 1.01325E5} \Rightarrow \frac{V}{N} = 6.81471E - 27$$

$$\left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right) = \left(\frac{2\pi \times 1.661E - 27 \times 500 \times 1.381E - 23 \times M}{(6.626E - 34)^2} \right)$$

$$\Rightarrow S_{Ne}^{ig} = 137.8616 J/mol K \quad \& \quad S_{Ne}^{ig} = 146.381 J/mol K$$

$$\Rightarrow S^{ig}(T, P) = 0.5(137.8616 + 146.381) - Nk \ln 0.5$$

$$\Rightarrow S^{ig}(T, P) = 147.886 J/mol K$$

9- Calculate the De Broglie wavelength of an argon atom at 25°C and compare this with the average interatomic spacing at 1 atm.

Solution)

$$\Lambda = \left(\frac{h^2}{2\pi mkT} \right)^{1/2} = \left(\frac{(6.626E - 34)^2}{2\pi \times 1.661E - 27 \times 39.948 \times 1.381E - 23 \times 298.15} \right)^{1/2}$$

$$\Rightarrow \Lambda = 1.6E - 11 m \Rightarrow \Lambda = 0.16 \text{ \AA}$$

$$PV = nRT \Rightarrow 1.01325E5 \times V = 1 \times 8.31439 \times 298.15 \Rightarrow V = 2.446519E - 2 m^3$$

$$\Rightarrow a = 0.29 m \Rightarrow \frac{\Lambda}{a} = 5.5E - 11 \ll 1$$

10- Evaluate $\beta \Delta \varepsilon_{elect}$ at room temperature, given that electronic energy levels are usually separated by energies of the order of electron volts.

Solution)

$$K = 0.695 \text{ cm}^{-1} / \text{deg molecule}$$

$$\text{For H: } \Delta \varepsilon_{elec} = 82258.907 \text{ cm}^{-1} \quad \& \quad \beta \Delta \varepsilon_{elec} = \frac{\Delta \varepsilon_{elec}}{KT} = \dots$$

$$\dots = \frac{82258.907}{298.15 \times 0.695} \Rightarrow \beta \Delta \varepsilon_{elec} = 397 \text{ molecule}^{-1} = 2.4E26 \text{ mol}^{-1}$$

11- Using the Data in Table 5-1, calculate the population of the first few electronic energy levels of an oxygen atom at room temperature.

Solution)

$$f_i = \frac{\omega_{ei} e^{-\beta \Delta \varepsilon_{ei}}}{\omega_{e1}} \Rightarrow \ln f_i = \ln \left(\frac{\omega_{ei}}{\omega_{e1}} \right) - \beta \Delta \varepsilon_{ei}$$

ω_i	Energy (cm^{-1})	$\beta \Delta \varepsilon_{ei} (mol^{-1})$	f_i
3	158.5	4.6063E23	10^{-2E23}
1	226.5	6.5825E23	$10^{-2086E23}$
5	15867.7	4.61E25	10^{-2E25}
1	33792.4	9.821E25	$10^{-4.26E25}$

12- Show that the contribution of electronic degrees of freedom to the total energy is small at ordinary temperature.

Solution)

$$E = \frac{3}{2} NkT + \frac{N \omega_{e2} \Delta \varepsilon_{12} e^{-\beta \Delta \varepsilon_{12}}}{q_{elec}} = \frac{3}{2} NkT + N \Delta \varepsilon_{12} f_2$$

$$\text{At room temperature } \lim_{T \rightarrow 298.15} f_2 = 0 \Rightarrow E \approx \frac{3}{2} NkT$$

Chapter 5

Ideal Diatomic Gas

Problem 1- Drive (6-52) to (6-56)

$$Q = \frac{q^N}{N!} \Rightarrow \ln Q = N \ln q - N \ln N + N \Rightarrow d \ln Q = Nd \ln q$$

$$\ln q = \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right) + \ln V + \ln \left(\frac{8\pi^2 I k T}{\sigma h^2} \right) - \frac{h\nu}{2kT} - \ln \left(1 - e^{-h\nu/kT} \right) + \ln \omega_{e1} + \frac{D_e}{kT}$$

$$d \ln q = \frac{3dT}{2T} + \frac{dT}{T} - \frac{h\nu}{2k} \left(\frac{-dT}{T^2} \right) - \frac{-\left(\frac{h\nu}{k} \right) \left(\frac{-dT}{T^2} \right) e^{-h\nu/kT}}{1 - e^{-h\nu/kT}} + \frac{D_e}{k} \left(\frac{-dT}{T^2} \right)$$

$$\left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right) = \frac{5}{2T} + \frac{h\nu}{2kT^2} + \frac{(h\nu/kT^2)}{e^{h\nu/kT} - 1} - \frac{D_e}{kT^2} \quad \& \quad E = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)$$

$$\Rightarrow E = \frac{5NkT}{2} + \frac{Nh\nu}{2} + \frac{Nh\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} - ND_e$$

$$\Rightarrow \frac{E}{NkT} = \frac{5}{2} + \frac{h\nu}{2kT} + \frac{(h\nu/kT)}{e^{h\nu/kT} - 1} - \frac{D_e}{kT^2} \quad (6-52)$$

$$dE = \frac{5Nk}{2} dT + Nh\nu \frac{-\left(\frac{h\nu}{k} \right) \left(\frac{-dT}{T^2} \right) e^{h\nu/kT}}{\left(e^{h\nu/kT} - 1 \right)^2} \quad \& \quad C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right) = \frac{5Nk}{2} + \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 \frac{e^{h\nu/kT}}{\left(e^{h\nu/kT} - 1 \right)^2}$$

$$\Rightarrow C_v = \frac{5Nk}{2} + \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 Nk \frac{e^{h\nu/kT}}{\left(e^{h\nu/kT} - 1 \right)^2} \Rightarrow \frac{C_v}{Nk} = \frac{5}{2} + \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 \frac{e^{h\nu/kT}}{\left(e^{h\nu/kT} - 1 \right)^2}$$

$$S = k \ln Q + kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right) \quad \& \quad \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right) = N \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right) = \frac{5N}{2T} + \frac{h\nu N}{2kT^2} + \frac{Nh\nu/kT^2}{\left(e^{h\nu/kT} - 1 \right)} - \frac{ND_e}{kT^2}$$

$$S = k(N \ln q - N \ln N + N) + \frac{5Nk}{2} + \frac{Nh\nu}{2T} + \frac{Nh\nu/T}{\left(e^{h\nu/kT} - 1 \right)} - \frac{ND_e}{T}$$

$$S = Nk \ln \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} + Nk \ln V + Nk \ln \left(\frac{8\pi^2 I k T}{\sigma h^2} \right) - \frac{Nh\nu}{2T} - Nk \ln \left(1 - e^{-h\nu/kT} \right) \dots$$

$$\dots + Nk \ln \omega_{e1} + \frac{ND_e}{T} - Nk \ln N + Nk + \frac{5Nk}{2} + \frac{Nh\nu}{2T} + \frac{Nh\nu/T}{\left(e^{h\nu/kT} - 1 \right)} - \frac{ND_e}{T}$$

$$\frac{S}{Nk} = \ln \left\{ \left[\frac{2\pi(m_1 + m_2)kT}{h^2} \right]^{\frac{3}{2}} \frac{Ve^{\frac{5}{2}}}{N} \right\} + \ln \left(\frac{8\pi^2 IkTe}{\sigma h^2} \right) + \frac{(hv/kT)}{e^{\frac{hv}{kT}} - 1} - \ln \left(1 - e^{-\frac{hv}{kT}} \right) + \ln \omega_{e1s} \quad (6-54)$$

$$d \ln Q = Nd \ln q \Rightarrow \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{N,T} = N \left(\frac{\partial \ln q}{\partial V} \right)_{N,T} \quad \& \quad P = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)$$

$$d \ln q = \frac{dV}{V} \Rightarrow \left(\frac{\partial \ln q}{\partial V} \right)_{N,T} = \frac{1}{V} \Rightarrow \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{N,T} = \frac{N}{V}$$

$$\Rightarrow P = KT \left(\frac{N}{V} \right) \Rightarrow PV = NkT \quad (6-55)$$

$$\mu = -kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial N} \right) \quad \& \quad d \ln Q = \ln q dN - \ln N dN - N \frac{dN}{N} + dN$$

$$\Rightarrow d \ln Q = \ln q dN - \ln N dN \Rightarrow \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial N} \right) = \ln q - \ln N$$

$$\Rightarrow \mu = -kT (\ln q - \ln N) \Rightarrow \mu = kT \ln N - kT \ln q$$

$$\Rightarrow \frac{\mu}{kT} = \ln N - \ln \left[\frac{2\pi(m_1 + m_2)kT}{h^2} \right]^{\frac{3}{2}} - \ln V - \ln \left(\frac{8\pi^2 IkT}{\sigma h^2} \right) + \frac{hv}{2kT} + \dots$$

$$\dots \ln \left(1 - e^{-\frac{hv}{kT}} \right) - \frac{De}{kT} - \ln \omega_{e1}$$

$$PV = NkT \Rightarrow \ln P + \ln V = \ln N + \ln(kT) \Rightarrow \ln N - \ln V = \ln \left(\frac{P}{kT} \right)$$

$$\Rightarrow \frac{\mu}{kT} = \ln \left(\frac{P}{kT} \right) - \ln \left[\frac{2\pi(m_1 + m_2)kT}{h^2} \right]^{\frac{3}{2}} - \ln \left(\frac{8\pi^2 IkT}{\sigma h^2} \right) + \frac{hv}{2kT} \dots$$

$$\dots + \ln \left(1 - e^{-\frac{hv}{kT}} \right) - \frac{De}{kT} - \ln \omega_{e1} \quad \& \text{ at standard cond. } p^\circ = 1$$

$$\Rightarrow \frac{\mu^\circ(T)}{kT} = -\ln \left\{ \left[\frac{2\pi(m_1 + m_2)kT}{h^2} \right]^{\frac{3}{2}} kT \right\} - \ln \left(\frac{8\pi^2 IkT}{\sigma h^2} \right) + \frac{hv}{2kT} \dots$$

$$\dots + \ln \left(1 - e^{-\frac{hv}{kT}} \right) - \frac{De}{kT} - \ln \omega_{e1} \quad (5-56)$$

$$\theta_v = \frac{hv}{k} \quad \& \quad \bar{B} = \frac{h}{8\pi^2 Ic} \quad \& \quad \theta_r = \frac{\bar{B}hc}{k} = \frac{h}{8\pi^2 Ik}$$

$$\frac{S}{Nk} = \ln \left\{ \left[\frac{2\pi\mu(m_1 + m_2)kT}{h^2} \right]^{\frac{3}{2}} \frac{kT}{P} e^{\frac{5}{2}} \right\} + \ln \left(\frac{Te}{\sigma \theta_r} \right) + \ln \omega_{e1} + \frac{\theta_{v/T}}{e^{\frac{\theta_{v/T}}{T}} - 1} - \ln(1 - e^{\frac{\theta_{v/T}}{T}}) \quad (6-56)'$$

Problem 2- Verify the results of table (6-3) by Eq.(6-56)'

	M ₁	M ₂	σ	ω _{e1}	θ _r (K)	θ _v (K)	S ^{calc} (cal / K)	S ^{table} (cal / K)
H ₂	1.00794	1.00794	2	1	85.3	6215	31.17166	31.1
O ₂	15.9994	15.9994	2	3	2.07	2256	48.98977	49
N ₂	14.0067	14.0067	2	1	2.88	3374	45.746	45.7
Cl ₂	35.453	35.453	2	1	0.351	808	53.215	53.2
HCl	35.453	1.00794	1	1	15.02	4227	44.627	44.6
HBr	79.904	1.00794	1	1	12.02	3787	47.445	47.4
HI	126.9045	126.9045	1	1	9.06	3266	49.372	49.4
CO	12.011	15.9994	1	1	2.77	3103	47.2	47.2

1- The Morse potential is $u(r) = D_e[1 - e^{-\beta(r-r_e)}]$. Show that $\beta = v(2\pi^2 \mu / D_e)^{1/2}$.

Solution)

$$\begin{aligned}
 u(r) &= D_e[1 - e^{-\beta(r-r_e)}] \Rightarrow u(r) = D_e[1 + e^{-2\beta(r-r_e)} - 2e^{-\beta(r-r_e)}] \\
 \frac{du(r)}{dr} &= D_e[-2\beta e^{-2\beta(r-r_e)} + 2\beta e^{-\beta(r-r_e)}] \quad \text{at } r = r_e : \frac{du(r)}{dr} = 0 \\
 \frac{d^2u(r)}{dr^2} &= D_e[4\beta^2 e^{-2\beta(r-r_e)} - 2\beta^2 e^{-\beta(r-r_e)}] \quad \text{at } r = r_e : \frac{d^2u(r)}{dr^2} = k \\
 \left. \frac{d^2u(r)}{dr^2} \right|_{r=r_e} &= 2\beta^2 D_e \Rightarrow 2\beta^2 D_e = k \quad \& \quad v = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{k}{\mu} \right)^{1/2} \\
 \Rightarrow 4\pi^2 v^2 \mu &= k \Rightarrow 2\beta^2 D_e = 4\pi^2 v^2 \mu \Rightarrow \beta^2 = v^2 \left(\frac{2\pi^2 \mu}{D_e} \right) \\
 \Rightarrow \beta &= v(2\pi^2 \mu / D_e)^{1/2}
 \end{aligned}$$

2- The dissociation energy D_0 of H₂ is 103.2 kcal/mole, and its fundamental vibrational frequency $\bar{\omega}$ is 4320 cm⁻¹. From this information, calculate D_0 and $\bar{\omega}$ for D₂, T₂ and HD, assuming the Born-Oppenheimer approximation.

Solution)

The Born –Oppenheimer approximation is based upon the approximation that the nuclei are so much more massive than the electrons that it is legitimate to calculate the electronic state of a molecule in a field of fixed nuclei:

Thus H₂ & D₂ & HD all have the same internuclear potential function, and therefore have the same internuclear potential D_e , and the same internuclear separation. atomic mass unit

$$\begin{aligned}
 \mu_{H_2} &= \frac{m_H m_H}{m_H + m_H} = \frac{m_H}{2} = \frac{u M_H}{2} = \frac{u}{2} \\
 v &= \frac{1}{2\pi} \left(\frac{k}{\mu} \right)^{1/2} \Rightarrow 4\pi^2 v^2 \mu = k \Rightarrow v_{H_2}^2 \mu_{H_2} = v_{D_2}^2 \mu_{D_2}
 \end{aligned}$$

$$\mu_{D_2} = \frac{m_D m_D}{m_D + m_D} = \frac{m_D}{2} = \frac{u M_D}{2} = u \Rightarrow \mu_{D_2} = u$$

$$\mu_{HD} = \frac{m_D m_H}{m_D + m_H} = \frac{u M_H M_D}{M_D + M_H} = \frac{2u}{3} \Rightarrow \mu_{HD} = \frac{2u}{3}$$

$$\mu_{T_2} = \frac{m_T m_T}{m_T + m_T} = \frac{u M_T}{2} = \frac{3u}{2} = \mu_{T_2} = \frac{3u}{2}$$

$$v = \bar{\omega} c \Rightarrow \bar{\omega}_{H_2}^2 c^2 \mu_{H_2} = \bar{\omega}_{D_2}^2 c^2 \mu_{D_2} \Rightarrow \bar{\omega}_{H_2}^2 \mu_{H_2} = \bar{\omega}_{D_2}^2 \mu_{D_2}$$

$$\Rightarrow 4320^2 \times \frac{u}{2} = \bar{\omega}_{D_2}^2 \times u \Rightarrow \bar{\omega}_{D_2}^2 = 3054.7 \text{ cm}^{-1}$$

$$\bar{\omega}_{H_2}^2 \mu_{H_2} = \bar{\omega}_{HD}^2 \mu_{HD} \Rightarrow 4320^2 \times \frac{u}{2} = V_{HD}^2 \times \frac{2u}{3} \Rightarrow \bar{\omega}_{HD} = 3741.23 \text{ cm}^{-1}$$

$$\bar{\omega}_{H_2}^2 \mu_{H_2} = \bar{\omega}_{T_2}^2 \mu_{T_2} \Rightarrow 4320^2 \times \frac{u}{2} = \bar{\omega}_{T_2}^2 \times \frac{3u}{2} \Rightarrow \bar{\omega}_{T_2} = 2494.15 \text{ cm}^{-1}$$

$$D_e = D_o + \frac{1}{2} h v \quad \& \quad D_{eH_2} = D_{eHD} = D_{eD_2} = D_{eT_2}$$

$$D_{oH_2} + \frac{1}{2} h v_{H_2} = D_{o\alpha} + \frac{1}{2} h v_{\alpha} \Rightarrow D_{o\alpha} = D_{oH_2} + \frac{1}{2} h (v_{H_2} - v_{\alpha})$$

$$\Rightarrow D_{o\alpha} = D_{oH_2} + \frac{1}{2} h c (\bar{\omega}_{H_2} - \bar{\omega}_{\alpha}) N_A$$

$$\Rightarrow D_{oD_2} = 103.2 + \frac{1}{2} \times \frac{6.626E-34 \times 2.9979E10}{1000 \times 4.186} \times 6.022E(4320 - 3054.7)$$

$$\Rightarrow D_{oD_2} = 105 \text{ kcal/mole}$$

$$D_{oHD} = 104.03 \text{ kcal/mole} \quad \& \quad D_{oT_2} = 105.81 \text{ kcal/mole}$$

3- Given that D_0 for H_2 is 103.2 kcal/mole and that θ_v is 6215 K, calculate D_0 for both D_2 and T_2 .

Solution)

$$\theta_v = \frac{h v}{k} \Rightarrow \frac{k}{h} = \frac{v}{\theta_v} \Rightarrow \frac{v_{H_2}}{\theta_{vH_2}} = \frac{v_{o_2}}{\theta_{vD_2}} \quad \& \quad \frac{v_{H_2}}{\theta_{vH_2}} = \frac{v_{T_2}}{\theta_{vT_2}}$$

$$\frac{v_{H_2}}{\theta_{vH_2}} = \frac{v_{o_2}}{\theta_{vD_2}} \Rightarrow \frac{\bar{\omega}_{H_2}}{\theta_{vH_2}} = \frac{\bar{\omega}_{D_2}}{\theta_{vD_2}} \Rightarrow \frac{4320}{6215} = \frac{3054.7}{\theta_{vD_2}} \Rightarrow \theta_{vD_2} = 4394.7 \text{ K}$$

$$\frac{\bar{\omega}_{H_2}}{\theta_{vH_2}} = \frac{\bar{\omega}_{T_2}}{\theta_{vT_2}} \Rightarrow \frac{4320}{6215} = \frac{2494.15}{\theta_{vT_2}} \Rightarrow \theta_{vT_2} = 3588.23 \text{ K}$$

$$D_e = D_o + \frac{1}{2} h v = D_o + \frac{1}{2} \theta_v k N_A \quad ; D_{eH_2} = D_{eD_2} = D_{eT_2}$$

$$D_{oH_2} + \frac{1}{2} \theta_{vH_2} k N_A = D_{oD_2} + \frac{1}{2} \theta_{vD_2} k N_A$$

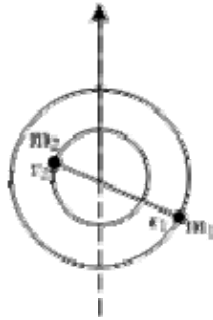
$$\Rightarrow D_{oD_2} = D_{oH_2} + \frac{1}{2}kN_A(\theta_{vH_2} - \theta_{vD_2}) \quad \& \quad D_{oT_2} = D_{oH} + \frac{1}{2}kN_A(\theta_{vH_2} - \theta_{vD_2}) \quad \&$$

$$D_{oT_2} = D_{oH_2} + \frac{1}{2}kN_A(\theta_{vH_2} - \theta_{vT_2})$$

$$D_{oD_2} = 103.2 + \frac{1.381E-23 \times 6.022E23}{2 \times 4.186 \times 1000}(6215 - 4394.7) \Rightarrow D_{oD_2} = 105 \text{ kcal/mole}$$

$$D_{oT_2} = 103.2 + \frac{1.381E-23 \times 6.022E23}{2 \times 4.186 \times 1000}(6215 - 3588.23) \Rightarrow D_{oT_2} = 105.81 \text{ kcal/mole}$$

4- Show that the moment of inertia of a diatomic molecule is μr_e^2 , where μ is the reduced mass, and r_e is the equilibrium separation.
Solution)



$$X = \frac{m_1 x_1}{m_1 + m_2}$$

Translate center of mass to origin:

$r_1 m_1 = r_2 m_2$: r_1 is the distance of m_1 from the center of mass & r_2 is the distance of m_2 from the center of mass.

$$R = r_1 + r_2 \Rightarrow r_1 = m_2 R / (m_1 + m_2) \quad \& \quad r_2 = m_1 R / (m_1 + m_2)$$

R: the equilibrium distance R between the nuclei

$$I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2 = m_1 \left(\frac{m_2 R}{m_1 + m_2} \right)^2 + m_2 \left(\frac{m_1 R}{m_1 + m_2} \right)^2 = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} R^2$$

$$\text{we know: } \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \Rightarrow \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} = \text{reduced mass}$$

$$\Rightarrow I = \mu r_e^2$$

5- Show that the force constants in Table 6-1 are consistent with the frequencies given there.

Solution)

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{k}{\mu} \right)^{1/2} \Rightarrow 4\pi^2 \nu^2 \mu = k \Rightarrow 4\pi^2 \bar{\omega}^2 c^2 \mu = k$$

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} = \frac{u M_1 M_2}{M_1 + M_2} \Rightarrow k = 4\pi^2 \bar{\omega}^2 c^2 u \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}$$

	M ₁	M ₂	$\bar{\omega} \times 10^{-2}$ (m ⁻¹)	$k_{cal} \times 10^{-5}$ (dyne/cm)	$k_{table} \times 10^{-5}$ (dyne/cm)
H ₂	1.00794	1.00794	4320	5.54325	5.5
D ₂	2.01588	2.01588	3054	5.5407094	5.5
Cl ₂	35.453	35.453	561	3.2881	3.2
Br ₂	79.904	79.904	322	2.4414	2.4
I ₂	126.9045	126.9045	214	1.71264	1.7
O ₂	15.9994	15.9994	1568	11.592	11.6
N ₂	14.0067	14.0067	2345	22.6978	22.6
CO	12.011	15.9994	2157	18.8129	18.7
NO	14.0067	15.9994	1890	15.7234	15.7
HCl	1.00794	35.453	2938	4.986	4.9
HBr	1.00794	79.904	2640	4.08875	3.9
HI	1.00794	126.9045	2270	3.037	3
Na ₂	22.98977	22.98977	159	0.17127	0.17
K ₂	39.983	39.0983	92.3	0.0982	0.1

6- Using the data in Table 6-1, calculate the frequencies that are expected to be found in the rotational spectrum of HCl.

Solution)

$$\begin{aligned}\bar{B} &= \frac{h}{8\pi^2 Ic} \quad \& \quad v = \frac{h}{4\pi^2 I} (J+1) \Rightarrow v_j = 2\bar{B}c(J+1) \\ v_o &= 2\bar{B}c \quad \& \quad v_1 = 2(2\bar{B}c) \quad \& \quad v_2 = 3(2\bar{B}c) \quad \& \quad v_3 = 4(2\bar{B}c) \\ \bar{B}_{HCl} &= 10.44 \text{ cm}^{-1} = 1044 \text{ m}^{-1} \quad \& \quad c = 2.9979E8 \\ v_o &= 2\bar{B}c = 2 \times 1044 \times 2.9979E8 \Rightarrow v_o = 6.26E11 \text{ s}^{-1} \\ v_1 &= 2v_o = 1.252E12 \text{ s}^{-1} \quad \& \quad v_2 = 3v_o = 1.878E12 \text{ s}^{-1}\end{aligned}$$

7- In the far infrared spectrum of HBr, there is a series of lines separated by 16.72 cm⁻¹. Calculate the moment of inertia and internuclear separation of HBr.

Solution)

We know there is a series of equally spaced lines with separation of 2B.

$$2\bar{B} = 16.72 \Rightarrow \bar{B} = 8.36 \text{ cm}^{-1} \Rightarrow \bar{B} = 836 \text{ m}^{-1}$$

$$\bar{B} = \frac{h}{8\pi^2 Ic} \Rightarrow 836 = \frac{6.626E-34}{8\pi^2 I \times 2.9979E8} \Rightarrow I = 3.35E-47 \text{ kg m}^2$$

$$\mu = \frac{uM_H M_{Br}}{M_H + M_{Br}} = \frac{1 \times 79.904u}{1 + 79.904} = 0.98764u = 1.64E-27 \text{ kg}$$

$$I = \mu r_e^2 \Rightarrow 3.35E-47 = 1.64E-27 r_e^2 \Rightarrow r_e = 1.43E-10 \text{ m} = 1.43 \text{ \AA}$$

8- Show that the vibrational contribution to the heat capacity c_v of a diatomic molecule is Nk as $T \rightarrow \infty$.

Solution)

$$(c_v)_{vib} = Nk \left(\frac{g_v}{T} \right)^2 \frac{e^{\theta_v/T}}{\left(e^{\theta_v/T} - 1 \right)^2}$$

$$\text{Assume } \theta_v/T = \gamma : T \rightarrow \infty \approx \gamma \rightarrow 0$$

$$\lim_{T \rightarrow \infty} c_v = Nk \lim_{\gamma \rightarrow 0} \frac{\gamma^2 e^\gamma}{(e^\gamma - 1)^2} = Nk \lim_{\gamma \rightarrow 0} \frac{2\gamma e^\gamma + \gamma^2 e^\gamma}{2(e^\gamma - 1)}$$

$$\lim_{\gamma \rightarrow 0} c_v = Nk \lim_{\gamma \rightarrow 0} \frac{2e^\gamma + 2\gamma e^\gamma + 2\gamma e^\gamma + \gamma^2 e^\gamma}{2e^\gamma} = Nk$$

$$\lim_{T \rightarrow \infty} (c_v)_{vib} = Nk$$

9- Derive Eq. (6-35) from the Euler-MacLaurin summation formula.

Solution)

$$q_{rot} = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) e^{-\beta \bar{B} J(J+1)}$$

$$\sum_{n=a}^b f(n) = \int_a^b f(n) dn + \frac{1}{2} \{f(b) + f(a)\} + \sum_{J=1}^{\infty} (-1)^J \frac{B_J}{(2J)!} \{f^{(2J-1)}(a) - f^{(2J-1)}(b)\}$$

$$\int_0^{\infty} (2J+1) e^{-\beta \bar{B} J(J+1)} dJ = -\frac{1}{\beta \bar{B}} e^{-\beta \bar{B} J(J+1)} \Big|_0^{\infty} = \frac{1}{\beta \bar{B}} = \frac{kT}{\bar{B}}$$

$$f(J) = (2J+1) e^{-\beta \bar{B} J(J+1)} \Rightarrow f(0) = 1 \quad \& \quad f(\infty) = \infty \times 0 = 0$$

$$f(\infty) = \frac{(2J+1)}{e^{\beta \bar{B} J(J+1)}} = \lim_{J \rightarrow \infty} \frac{2}{(2J+1) \beta \bar{B} e^{\beta \bar{B} J(J+1)}} = 0 \Rightarrow f(b) = 0$$

$$\Rightarrow \frac{1}{2} \{f(a) + f(b)\} = \frac{1}{2} (0 + 1) = \frac{1}{2}$$

$$\sum_{J=1}^{\infty} (-1)^J \frac{B_J}{(2J)!} \{f^{(2J-1)}(a) - f^{(2J-1)}(b)\} = \frac{-B_1}{2!} \{f^{(1)}(a) - f^{(1)}(b)\} + \dots$$

$$\dots - \frac{B_2}{4!} \{f^{(3)}(a) - f^{(3)}(b)\} - \frac{B_3}{6!} \{f^{(5)}(a) - f^{(5)}(b)\} + \frac{B_4}{8!} \{f^{(7)}(a) - f^{(7)}(b)\}$$

$$f_{(J)} = (2J+1) e^{-\beta \bar{B} J(J+1)} \Rightarrow f^{(1)}(J) = 2e^{-\beta \bar{B} J(J+1)} - \beta \bar{B} (2J+1)^2 e^{-\beta \bar{B} J(J+1)}$$

$$f^{(2)} = -2\beta \bar{B} (2J+1) e^{-\beta \bar{B} J(J+1)} - 4\beta \bar{B} (2J+1) e^{-\beta \bar{B} J(J+1)} + (\beta \bar{B})^3 e^{-\beta \bar{B} J(J+1)}$$

$$f^{(3)} = -12(\beta \bar{B})^2 e^{-\beta \bar{B} J(J+1)} + 12(\beta \bar{B})^2 (2J+1)^2 e^{-\beta \bar{B} J(J+1)} - (\beta \bar{B})^3 e^{-\beta \bar{B} J(J+1)}$$

$$\begin{aligned}
f^{(4)} &= 12(\beta\bar{B})^2(2J+1)^{-\beta\bar{B}J(J+1)} + 48(\beta\bar{B})(2J+1)e^{-\beta\bar{B}J(J+1)} + 12(\beta\bar{B})^2(2J+1)^3 e^{-\beta\bar{B}J(J+1)} \\
&+ (\beta\bar{B})(2J+1)^2 e^{-\beta\bar{B}J(J+1)} \\
f^{(5)} &= \left[12(\beta\bar{B})^2 + 48\beta\bar{B} + (\beta\bar{B})^4\right] + \left[2e^{-\beta\bar{B}J(J+1)} - \beta\bar{B}(2J+1)^2 e^{-\beta\bar{B}J(J+1)}\right] \\
&- 6(\beta\bar{B})^2(2J+1)^2 e^{-\beta\bar{B}J(J+1)} + (\beta\bar{B})^3(2J+1)^4 e^{-\beta\bar{B}J(J+1)}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
f^{(1)}(0) &= 2 - \beta\bar{B} \quad \& \quad f^{(1)}(\infty) = 0 \\
f^{(3)}(0) &= -12\beta\bar{B} + 12(\beta\bar{B})^2 - (\beta\bar{B})^3 \quad \& \quad f^{(3)}(\infty) = 0 \\
f^{(5)}(0) &= -(\beta\bar{B})^5 + 2(\beta\bar{B})^4 - 11(\beta\bar{B})^3 - 30(\beta\bar{B})^2 + 96(\beta\bar{B}) \quad \& \quad f^{(5)}(\infty) = 0 \\
\beta\bar{B} &= \frac{\bar{B}}{kT} = \frac{\theta_r}{T} \quad \& \quad B_1 = \frac{1}{6} \quad \& \quad B_2 = \frac{1}{30} \quad \& \quad B_3 = \frac{1}{42} \\
q_{rot} &= \frac{T}{\theta_r} + \frac{1}{2} - \frac{B_1}{2!} \left(2 - \frac{\theta_r}{T}\right) + \frac{B_2}{4!} \left[-12\left(\frac{\theta_r}{T}\right) + 12\left(\frac{\theta_r}{T}\right)^2 - \left(\frac{\theta_r}{T}\right)^3\right] \\
&- \frac{B_3}{6!} \left[-\left(\frac{\theta_r}{T}\right)^5 + 2\left(\frac{\theta_r}{T}\right)^4 - 11\left(\frac{\theta_r}{T}\right)^3 - 30\left(\frac{\theta_r}{T}\right)^2 + 96\left(\frac{\theta_r}{T}\right)\right] + \dots \\
q_{rot} &= \frac{T}{\theta_r} \left\{1 + \frac{1}{3}\left(\frac{\theta_r}{T}\right) + \frac{1}{15}\left(\frac{\theta_r}{T}\right)^2 + \frac{4}{315}\left(\frac{\theta_r}{T}\right) + \dots\right\}
\end{aligned}$$

10- Show that the rotational level that is most populated is given by $J_{\max} = (kT / 2\bar{B})^{1/2}$.

Calculate J_{\max} for CO₂ and H₂ at room temperature.

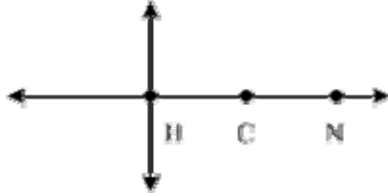
Solution)

$$\begin{aligned}
NJ / N &= (2J+1)e^{-\theta_r J(J+1)/T} / q_{rot}(T) \\
d(NJ / N) &= \frac{2e^{-\theta_r J(J+1)/T} - (2J+1)^2 \left(\frac{\theta_r}{T}\right) e^{-\theta_r J(J+1)/T}}{q_{rot}(T)} dJ \\
[\partial(NJ / N) / \partial J] &= 0 \Rightarrow 2 - (2J+1)^2 \left(\frac{\theta_r}{T}\right) = 0 \\
\Rightarrow \frac{2T}{\theta_r} &= (2J+1)^2 \Rightarrow 2J+1 = \left(\frac{2T}{\theta_r}\right)^{1/2} \Rightarrow J_{\max} = \left(\frac{T}{2\theta_r}\right)^{1/2} - \frac{1}{2} \\
J_{\max} &\approx \left(\frac{T}{2\theta_r}\right)^{1/2} = \left(\frac{kT}{2\bar{B}hc}\right)^{1/2} \quad \& \quad \text{for CO : } \bar{B} = 1.925 \text{ cm}^{-1} = 192.5 \text{ m}^{-1} \\
J_{\max, CO} &= \left(\frac{1.381E-23 \times 298.15}{2 \times 192.5 \times 6.626E-34 \times 2.9979E8}\right)^{1/2} \Rightarrow J_{\max, CO} = 7
\end{aligned}$$

$$J_{\max, H_2} = \left(\frac{1.381E-23 \times 298.15}{2 \times 5.93E3 \times 6.626E-34 \times 2.9979E8} \right)^{1/2} \Rightarrow J_{\max, H_2} = 1$$

11- The rotational constant \bar{B} for $\text{HC}^{12}\text{N}^{14}$ is 44,315.97 MHz (megahertz) and $\text{DC}^{12}\text{N}^{14}$ for 36,207.40 MHz. Deduce the moments of inertia for these molecules. Assuming that the bond lengths are independent of isotopic substitution, calculate the H-C and C-N bond length.

Solution)



HNC & DNC are linear

$A(0,0) \quad B(\alpha,0) \quad C(\beta,0)$

$$\begin{aligned} \bar{x} &= \frac{1}{M} \sum m_i x_i = \frac{1}{M} (m_H \times 0 + m_C \alpha + m_N \beta) = \frac{m_C \alpha + m_N \beta}{m_C + m_H + m_N} \\ &= \sum m_i [(x_i - \bar{x})^2] = m_C (x_C - \bar{x})^2 + m_H (x_H - \bar{x})^2 + m_N (x_N - \bar{x})^2 \\ &= m_C \left(\alpha - \frac{m_C \alpha + m_N \beta}{m_C + m_N + m_H} \right)^2 + m_H \left(0 - \frac{m_C \alpha + m_N \beta}{m_C + m_N + m_H} \right)^2 + m_N \left(\beta - \frac{m_C \alpha + m_N \beta}{m_C + m_N + m_H} \right)^2 \\ &= \frac{m_C}{M^2} [(\alpha - \beta)M_N + \alpha M_H]^2 + \frac{m_H}{M^2} (\alpha M_C + \beta M_N)^2 + \frac{m_N}{M^2} [(\beta - \alpha)M_C + \beta M_H]^2 \\ \frac{M^2 I}{u} &= [14(\alpha - \beta) + \alpha]^2 + (12\alpha + 14\beta)^2 + 14[12(\beta - \alpha) + \beta]^2 \end{aligned}$$

$$\bar{B} = \frac{h}{8\pi^2 I_C} \Rightarrow \bar{B}c = \frac{h}{8\pi^2 I_C} \quad \& \text{unit of } \bar{B}c \text{ is Hz}$$

$$I_{HCN} = \frac{6.626E-34}{8\pi^2 \times 44315.97E6} = 1.894E-46 \text{ kgm}^2$$

$$I_{DCN} = \frac{6.626E-34}{8\pi^2 \times 36207.4E6} = 2.32E-46 \text{ kgm}^2$$

$$\frac{729 \times 1.894E-46}{1.661E-27} \times 10^{20} = (15\alpha - 14\beta)^2 \times 12 + (12\alpha + 14\beta)^2 + 14(13\beta - 12\alpha)^2$$

$$\Rightarrow 4860\alpha^2 + 4914\beta^2 - 9072\alpha\beta = 8314.7$$

$$\Rightarrow 0.6\alpha^2 + 0.6\beta^2 - 1.1\alpha\beta = 1 \quad \text{eq. 1}$$

We can write similar equation for $\text{DC}^{12}\text{N}^{14}$

$$\frac{M^2 I}{u} = 12[(\alpha - \beta)14 + 2\alpha]^2 + 2(12\alpha + 14\beta)^2 + 14[12(\beta - \alpha) + 2\beta]^2$$

$$\frac{784 \times 2.32E-46}{1.661E-27} \times 10^{20} = 12(16\alpha - 14\beta)^2 + 2(12\alpha + 14\beta)^2 + 14(14\beta - 12\alpha)^2$$

$$\Rightarrow 5376\alpha^2 + 5488\beta^2 - 9408\alpha\beta = 10950.51174$$

$$\Rightarrow 0.5\alpha^2 + 0.5\beta^2 - 0.86\alpha\beta = 1 \quad \text{eq. 2}$$

By solving equations 1&2: $C - H : 1.2564\text{\AA}^\circ$ & $C \equiv N : 1.084\text{\AA}^\circ$

$$\alpha = 1.2564 \quad \& \quad \beta = 2.34 : \beta = H - C + C \equiv N = \alpha + C \equiv N$$

12- Given that the values of θ_r and θ_v for H_2 are 85.3 K and 6215 K, respectively, calculate these quantities for HD and D_2 .

Solution)

$$\theta_r = \frac{\bar{B}hc}{k} \Rightarrow \frac{\theta_r}{\bar{B}} = \frac{hc}{k} = cte \Rightarrow \frac{\theta_{r,H_2}}{\bar{B}_{H_2}} = \frac{\theta_{r,D_2}}{\bar{B}_{D_2}} \quad \& \quad \bar{B} = \frac{h}{8\pi^2 Ic}$$

$$\Rightarrow \theta_{r,H_2} I_{H_2} = \theta_{r,D_2} I_{D_2} \Rightarrow \theta_{r,H_2} \mu_{H_2} r_{eH_2} = \theta_{r,D_2} \mu_{D_2} r_{eD_2}$$

$$\text{From problem 6-1: } \mu_{H_2} = \frac{u}{2} \quad \& \quad \mu_{D_2} = u \quad \& \quad \mu_{HD} = \frac{2u}{3} \quad \& \quad r_{eH_2} = r_{eD_2} = r_{eHD}$$

$$\theta_{r,H_2} \mu_{H_2} = \theta_{r,D_2} \mu_{D_2} \Rightarrow 85.3 \times \frac{u}{2} = \theta_{r,D_2} \times u \Rightarrow \theta_{r,D_2} = 42.65 \text{ K}$$

$$\theta_{r,H_2} \mu_{H_2} = \theta_{r,HD} \mu_{HD} \Rightarrow 85.3 \times \frac{u}{2} = \theta_{r,HD} \times \frac{2u}{3} \Rightarrow \theta_{r,HD} = 63.975 \text{ K}$$

$$\theta_v = \frac{hf}{k} \Rightarrow \frac{\theta_{v,H_2}}{f_{H_2}} = \frac{\theta_{v,D_2}}{f_{D_2}} \Rightarrow \frac{\theta_{v,H_2}}{\bar{\omega}_{H_2}} = \frac{\theta_{v,D_2}}{\bar{\omega}_{D_2}}$$

$$\text{From 6-1: } \bar{\omega}_{H_2}^2 \mu_{H_2} = \bar{\omega}_{D_2}^2 \mu_{D_2} \Rightarrow \frac{\bar{\omega}_{D_2}}{\bar{\omega}_{H_2}} = \left(\frac{\mu_{H_2}}{\mu_{D_2}} \right)^{1/2}$$

$$\theta_{v,D_2} = \frac{\bar{\omega}_{D_2}}{\bar{\omega}_{H_2}} \theta_{v,H_2} = \left(\frac{\mu_{H_2}}{\mu_{D_2}} \right)^{1/2} \theta_{v,H_2} = \left(\frac{u/2}{u} \right)^{1/2} \times 6215 = 4394.67 \text{ K}$$

$$\Rightarrow \theta_{v,D_2} = 4394.67 \text{ K} \quad \& \quad \theta_{v,HD} = \left(\frac{\mu_{H_2}}{\mu_{D_2}} \right)^{1/2} \theta_{v,H_2} = \left(\frac{u/2}{2u/3} \right)^{1/2} \times 6215$$

$$\Rightarrow \theta_{v,HD} = 5382.35 \text{ K}$$

13- What is the most probable value of the rotational quantum number J of a gas phase N_2 molecule at 300 K? What is the most probable value of the rotational quantum number n for this same situation?

Solution)

$$J_{\max} = \left(\frac{kT}{2\bar{B}hc} \right)^{1/2} = \left(\frac{1.381E-23 \times 300}{2 \times 2.001 \times 100 \times 6.626E-34 \times 2.9979E8} \right)^{1/2}$$

$$\Rightarrow J_{\max,N_2} = 7.22 \Rightarrow J_{\max,N_2} \approx 7$$

$$f_n = e^{-\beta h\nu(n+1/2)} / q_{vib} \Rightarrow \ln f_n = \frac{h\nu}{kT} n - \frac{h\nu}{2kT} - \ln q$$

Now, we assume: $\frac{h\nu}{kT} = A$ & $-\frac{h\nu}{kT} - \ln q = B$

$\Rightarrow \ln f_n = -A.n + B$: the straightline equation & f_n is max when $n = 0$

14- Using the Euler-MacLaurin expansion, derive the second and third corrections to the (first order) high temperature limit of E_r and $C_{v,r}$. Express your result in terms of power series of $\frac{\theta_r}{T}$.

Solution)

$$q_{rot}(T) = \frac{T}{\theta_r} \left\{ 1 + \frac{1}{3} \left(\frac{\theta_r}{T} \right) + \frac{1}{15} \left(\frac{\theta_r}{T} \right)^2 + \frac{4}{315} \left(\frac{\theta_r}{T} \right)^3 + \dots \right\}$$

$$Q_r = \frac{q_r^N}{N!} \Rightarrow \ln Q_r = N \ln q_r - N \ln N + N \Rightarrow \left(\frac{\partial \ln Q_r}{\partial T} \right) = N \left(\frac{\partial \ln q_r}{\partial T} \right)$$

$$E_r = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q_r}{\partial T} \right) = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q_r}{\partial T} \right)$$

$$\ln q_r = \ln \left(\frac{T}{\theta_r} \right) + \ln \left\{ 1 + \frac{1}{3} \left(\frac{\theta_r}{T} \right) + \frac{1}{15} \left(\frac{\theta_r}{T} \right)^2 + \frac{4}{315} \left(\frac{\theta_r}{T} \right)^3 + \dots \right\}$$

$$d \ln q_r = \frac{dT}{T} + \frac{\frac{\theta_r}{3} \left(-\frac{dT}{T^2} \right) + \frac{\theta_r^2}{15} \left(\frac{-2}{T^3} \right) dT + \frac{4\theta_r^3}{315} \left(\frac{-3dT}{T^4} \right)}{q_r \frac{\theta_r}{T}}$$

$$\left(\frac{\partial \ln q_r}{\partial T} \right) = \frac{1}{T} - \frac{\frac{1}{3} \left(\frac{\theta_r}{T} \right)^2 + \frac{2}{15} \left(\frac{\theta_r}{T} \right)^3 + \frac{3 \times 4}{315} \left(\frac{\theta_r}{T} \right)^4}{\frac{\theta_r^2}{T} q_r}$$

At high temperature we can assume $q_r \rightarrow T/\theta_r$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial \ln q_r}{\partial T} \right) = \frac{1}{T} - \frac{1}{\theta_r} \left[\frac{1}{3} \left(\frac{\theta_r}{T} \right)^2 + \frac{2}{15} \left(\frac{\theta_r}{T} \right)^3 + \frac{3 \times 4}{315} \left(\frac{\theta_r}{T} \right)^4 + \dots \right]$$

$$\Rightarrow E_r = Nk \left\{ T - T \left[\frac{1}{3} \left(\frac{\theta_r}{T} \right) + \frac{2}{15} \left(\frac{\theta_r}{T} \right)^2 + \frac{3 \times 4}{315} \left(\frac{\theta_r}{T} \right)^3 + \dots \right] \right\}$$

$$\Rightarrow E_r = NkT \left\{ 1 - \left[\frac{1}{3} \left(\frac{\theta_r}{T} \right) + \frac{2}{15} \left(\frac{\theta_r}{T} \right)^2 + \frac{3 \times 4}{315} \left(\frac{\theta_r}{T} \right)^3 + \dots \right] \right\}$$

$$\left(\frac{\partial E_r}{\partial T} \right) = C_{v,r} \Rightarrow dE_r = Nk \left\{ 1 - \left[\frac{1}{3} \left(\frac{\theta_r}{T} \right) + \frac{2}{15} \left(\frac{\theta_r}{T} \right)^2 + \frac{12}{315} \left(\frac{\theta_r}{T} \right)^3 + \dots \right] \right\} \dots$$

$$\begin{aligned} & \dots - NkT \left[\frac{\theta_r}{3} \left(\frac{-dT}{T^2} \right) + \frac{2\theta_r^2}{15} \left(\frac{-2dT}{T^3} \right) + \frac{12\theta_r^3}{315} \left(\frac{-3dT}{T^4} \right) \right] \\ \left(\frac{\partial E_r}{\partial T} \right) &= Nk \left[1 + \frac{2}{15} \left(\frac{\theta_r}{T} \right)^2 + \frac{24}{315} \left(\frac{\theta_r}{T} \right)^3 + \dots \right] \\ \Rightarrow C_{v,r} &= Nk \left[1 + \frac{2}{15} \left(\frac{\theta_r}{T} \right)^2 + \frac{24}{315} \left(\frac{\theta_r}{T} \right)^3 + \dots \right] \end{aligned}$$

15- Calculate the rotational contribution to the entropy of HD at 20 K, 100 K, and 300 K, using the formulas appropriate for each particular temperature, and estimate the error involved in each.

Solution)

$$\theta_{r,HD} = \frac{\theta_{r,H_2} \times 3}{4} = \frac{85.3 \times 3}{4} = 63.975 \text{ K}$$

$$Q_{rot} = \frac{q_{rot}^N}{N!} \Rightarrow \ln Q_{rot} = N \ln q_{rot} - N \ln N + N \Rightarrow \left(\frac{\partial \ln Q_{rot}}{\partial T} \right) = N \left(\frac{\partial \ln q_{rot}}{\partial T} \right)$$

$$S_{rot} = k \ln Q_{rot} + kT \left(\frac{\partial \ln Q_{rot}}{\partial T} \right) = k(N \ln q_{rot} - N \ln N + N) + NkT \left(\frac{\partial \ln q_{rot}}{\partial T} \right)$$

$$\Rightarrow S_{rot} = Nk \ln q_{rot} - Nk \ln N + Nk + NkT \left(\frac{\partial \ln q_{rot}}{\partial T} \right)$$

$$q_{rot} = 1 + 3e^{-2\theta_r/T} + 5e^{-6\theta_r/T} + 7e^{-12\theta_r/T}$$

$$\left(\frac{\partial \ln q_{rot}}{\partial T} \right) = \frac{\partial q_{rot}}{q \partial T} = \frac{1}{q} \left(\frac{\partial q_{rot}}{\partial T} \right)$$

$$dq_{rot} = 3(-2\theta_r) \left(\frac{-dT}{T^2} \right) e^{-2\theta_r/T} + 5(-6\theta_r) \left(\frac{-dT}{T^2} \right) e^{-6\theta_r/T} + 7(-12\theta_r) \left(\frac{-dT}{T^2} \right) e^{-12\theta_r/T}$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial q_{rot}}{\partial T} \right) = \frac{6\theta_r}{T^2} \left(e^{-2\theta_r/T} + 5e^{-6\theta_r/T} + 14e^{-12\theta_r/T} \right)$$

$$\Rightarrow \frac{1}{q} \left(\frac{\partial q_{rot}}{\partial T} \right) = \frac{6\theta_r \left(e^{-2\theta_r/T} + 5e^{-6\theta_r/T} + 14e^{-12\theta_r/T} \right)}{T^2 \left(1 + 3e^{-2\theta_r/T} + 5e^{-6\theta_r/T} + 7e^{-12\theta_r/T} \right)}$$

$$S_{rot} = Nk \ln q_{rot} - Nk \ln N + Nk + NkT \left(\frac{\partial \ln q_{rot}}{\partial T} \right)$$

$$\Rightarrow S_{rot} = Nk \ln \left(1 + 3e^{-2\theta_r/T} + 5e^{-6\theta_r/T} + 7e^{-12\theta_r/T} \right) - Nk \ln N + Nk + \dots$$

$$\dots \frac{6\theta_r Nk (e^{-2\theta_r/T} + 5e^{-6\theta_r/T} + 14e^{-12\theta_r/T})}{T(1 + 3e^{-2\theta_r/T} + 5e^{-6\theta_r/T} + 7e^{-12\theta_r/T})}$$

We must use this equation for $\frac{\theta_r}{T} > 0.7$

$$\text{at } T = 20 \text{ K} \Rightarrow \frac{\theta_r}{T} = \frac{63.975}{20} = 3.19875 \Rightarrow \frac{S_{rot}}{Nk} = 3.6795E - 2$$

We consider $-Nk \ln N + Nk$ in translation term

$$\Rightarrow \frac{S_{rot}}{Nk} = \ln \left(1 + 3e^{-2\theta_r/T} + 5e^{-6\theta_r/T} + 7e^{-12\theta_r/T} \right) + \frac{6\theta_r (e^{-2\theta_r/T} + 5e^{-6\theta_r/T} + 14e^{-12\theta_r/T})}{T(1 + 3e^{-2\theta_r/T} + 5e^{-6\theta_r/T} + 7e^{-12\theta_r/T})}$$

$$q_{rot} = \frac{T}{\theta_r} \left\{ 1 + \frac{1}{3} \left(\frac{\theta_r}{T} \right) + \frac{1}{15} \left(\frac{\theta_r}{T} \right)^2 + \frac{4}{315} \left(\frac{\theta_r}{T} \right)^3 + \dots \right\}$$

$$\text{Assume } \frac{\theta_r}{T} = x \Rightarrow q_{rot} = \frac{1}{x} + \frac{1}{3} + \frac{x}{15} + \frac{4x^2}{315}$$

$$dq_{rot} = -\frac{dx}{x^2} + \frac{dx}{15} + \frac{8xdx}{315} \quad \& \quad \frac{\theta_r}{T} = x \Rightarrow \frac{-\theta_r}{T^2} dT = dx \Rightarrow \frac{dx}{dT} = \frac{-x}{T}$$

$$\left(\frac{\partial q_{rot}}{\partial T} \right) = \frac{1}{xT} - \frac{x}{15T} - \frac{8x^2}{315T}$$

$$\frac{S_{rot}}{Nk} = \ln q + T \left(\frac{\partial \ln q_{rot}}{\partial T} \right) = \ln q_{rot} + T \left(\frac{\partial \ln q_{rot}}{\partial T} \right)$$

$$\frac{S_{rot}}{Nk} = \ln \left(\frac{1}{x} + \frac{1}{3} + \frac{x}{15} + \frac{4x^2}{315} \right) + \frac{\frac{1}{x} - \frac{x}{15} - \frac{8x^2}{315}}{\frac{1}{x} + \frac{1}{3} + \frac{x}{15} + \frac{4x^2}{315}}$$

We must use this equation for $\frac{\theta_r}{T} < 1$

$$\text{at } T = 100 \text{ K} \Rightarrow \frac{\theta_r}{T} = 0.63975 \Rightarrow \frac{S_{rot}}{Nk} = 1.44156$$

$$q_{rot} = \frac{8\pi^2 I k T}{h^2} \Rightarrow \ln q_{rot} = \ln \left(\frac{8\pi^2 I k}{h^2} \right) + \ln T \Rightarrow \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right) = \frac{dT}{T}$$

$$\frac{S_{rot}}{Nk} \ln q_{rot} + T \left(\frac{\partial \ln q_{rot}}{\partial T} \right) = \ln \left(\frac{8\pi^2 I k T e}{h^2} \right)$$

$$\Rightarrow \frac{S_{rot}}{Nk} \ln \left(\frac{T e}{\theta_r} \right) \Rightarrow \frac{S_{rot}}{Nk} = 1.54529$$

We must use equation for $\frac{\theta_r}{T} \ll 1 \Rightarrow \text{at } T = 300 \text{ K} \Rightarrow \frac{\theta_r}{T} = 0.21$

Chapter 6

Ideal Polyatomic Gas

Problem 1: derive equation of (8-7) & (8-8)

$$\begin{aligned}
 q &= \prod_{j=1}^{\alpha} \frac{e^{-\theta_{Vj}/2T}}{\left(1 - e^{-\theta_{Vj}/T}\right)} \Rightarrow \ln q = \sum_{j=1}^{\alpha} \ln \left(\frac{e^{-\theta_{Vj}/2T}}{1 - e^{-\theta_{Vj}/T}} \right) \\
 \Rightarrow \ln q &= \sum_{j=1}^{\alpha} \left[-\frac{\theta_{Vj}}{2T} - \ln \left(1 - e^{-\theta_{Vj}/2T} \right) \right] \\
 d \ln q &= \sum_{j=1}^{\alpha} \left[\frac{\theta_{Vj}}{2T} - \frac{-(-\theta_{Vj}) \left(\frac{-1}{T^2} \right)}{1 - e^{-\theta_{Vj}/T}} e^{-\theta_{Vj}/2T} \right] dT \Rightarrow \left(\frac{\partial \ln q_{vib}}{\partial T} \right)_{N,V} = \sum_{j=1}^{\alpha} \left[\frac{\theta_{Vj}}{2T^2} + \frac{\theta_{Vj} e^{-\theta_{Vj}/2T}}{T^2 (1 - e^{-\theta_{Vj}/2T})} \right] \\
 E &= NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q_{vib}}{\partial T} \right)_{N,V} = Nk \sum_{j=1}^{\alpha} \left[\frac{\theta_{Vj}}{2} + \frac{\theta_{Vj} e^{-\theta_{Vj}/2T}}{1 - e^{-\theta_{Vj}/2T}} \right] \quad (8-7) \\
 dE &= Nk \sum_{j=1}^{\alpha} \frac{\theta_{Vj} (-\theta_{Vj}) \left(-\frac{1}{T^2} \right) e^{-\theta_{Vj}/T} \left(1 - e^{-\theta_{Vj}/T} \right) - \theta_{Vj} e^{-2\theta_{Vj}/T} (-1) (-\theta_{Vj}) \left(-\frac{1}{T^2} \right)}{\left(1 - e^{-\theta_{Vj}/T} \right)^2} dT \\
 \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right) &= Nk \sum_{j=1}^{\alpha} \frac{\left(\frac{\theta_{Vj}}{T} \right)^2 e^{-\theta_{Vj}/T} \left[\left(1 - e^{-\theta_{Vj}/T} \right) + e^{-\theta_{Vj}/T} \right]}{\left(1 - e^{-\theta_{Vj}/T} \right)^2} \\
 C_{V,vib} &= Nk \sum_{j=1}^{\alpha} \left[\left(\frac{\theta_{Vj}}{T} \right)^2 \frac{e^{-\frac{\theta_{Vj}}{T}}}{\left(1 - e^{-\frac{\theta_{Vj}}{T}} \right)^2} \right] \quad (8-8)
 \end{aligned}$$

Problem 2: Derive equations of (8-20) to (8-22)

$$\begin{aligned}
 Q_{rot} &= \frac{q_{rot}^N}{N!} \Rightarrow \ln Q_{rot} = N \ln q_{rot} - N \ln N + N \Rightarrow \left(\frac{\partial \ln Q_{rot}}{\partial T} \right) = N \left(\frac{\partial \ln q_{rot}}{\partial T} \right) \\
 \ln q_{rot} &= \ln \left(\frac{\pi^{1/2}}{\sigma} \right) + \ln \left(\frac{T^3}{\theta_A \theta_B \theta_C} \right)^{1/2} \Rightarrow d \ln q_{rot} = \frac{3}{2} \frac{dT}{T} \\
 \Rightarrow \left(\frac{\partial \ln q_{rot}}{\partial T} \right) &= \frac{3}{2T} \Rightarrow \left(\frac{\partial \ln Q_{rot}}{\partial T} \right) = \frac{3N}{2T} \\
 E &= kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V} \Rightarrow E = \frac{3}{2} NkT \quad (8-20)
 \end{aligned}$$

$$C_{v,vib} = \left(\frac{\partial E_{rot}}{\partial T} \right) = \frac{3}{2} Nk \Rightarrow C_{v,vib} = \frac{3}{2} Nk \quad (8-21)$$

$$S = k \ln Q + kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right) = k(N \ln q_{rot}) + kT \left(\frac{3N}{2T} \right)$$

$$S_{rot} = Nk \ln \left(\frac{\pi^{\frac{1}{2}}}{\sigma} \right) + Nk \ln \left(\frac{T^3}{\theta_A \theta_B \theta_C} \right)^{\frac{1}{2}} + \frac{3}{2} Nk$$

$$\Rightarrow S_{rot} = Nk \left[\ln \left(\frac{\pi^{\frac{1}{2}}}{\sigma} \right) + \ln \left(\frac{T^3}{\theta_A \theta_B \theta_C} \right)^{\frac{1}{2}} + \ln e^{\frac{3}{2}} \right]$$

$$\Rightarrow S_{rot} = Nk \ln \left[\frac{\pi^{\frac{1}{2}}}{\sigma} \left(\frac{T^3}{\theta_A \theta_B \theta_C} \right)^{1/2} \right] \quad (8-22)$$

Problem 3: Drive equations of (8-24) to (8-27)

$$q = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} V \frac{T}{\sigma \theta_r} \left\{ \prod_{J=1}^{3n-5} \frac{e^{-\theta_{vJ}/2T}}{\left(1 - e^{-\theta_{vJ}/2T} \right)} \right\} \omega_{e_1} e^{D_e/kT}$$

$$\ln q = \ln \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} + \ln V + \ln \left(\frac{T}{\sigma \theta_r} \right) + \sum_{J=1}^{3n-5} \ln \frac{e^{-\theta_{vJ}/2T}}{\left(1 - e^{-\theta_{vJ}/2T} \right)} + \ln \omega_{e_1} + \frac{D_e}{kT}$$

$$A = -kT \ln Q = -kT (N \ln q - N \ln N + N) \Rightarrow \frac{-A}{NkT} = \ln q - \ln N + 1$$

$$\Rightarrow -\frac{A}{NkT} = \ln \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} + \ln V + \ln \left(\frac{T}{\sigma \theta_r} \right) + \ln \omega_{e_1} + \frac{D_e}{kT} + \dots$$

$$\dots \sum_{J=1}^{3n-5} \ln \frac{e^{-\theta_{vJ}/2T}}{\left(1 - e^{-\theta_{vJ}/2T} \right)} - \ln N + \ln e$$

$$-\frac{A}{NkT} = \ln \left[\left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{Ve}{N} \right] + \ln \left(\frac{T}{\sigma \theta_r} \right) + \frac{D_e}{kT} + \ln \omega_{e_1} + \dots$$

$$+ \sum_{J=1}^{3n-5} \left[\ln \left(1 - e^{-\theta_{vJ}/T} \right) + \frac{\theta_{vJ}}{2T} \right] \quad (8-24)$$

$$d \ln q = \frac{3}{2} \frac{dT}{T} + \frac{dT}{T} + \sum_{J=1}^{3n-5} \left[\left(\frac{\theta_{vJ}}{2T^2} \right) + \frac{\theta_{vJ} e^{-\theta_{vJ}/T}}{T^2 (1 - e^{-\theta_{vJ}/T})} \right] dT - \frac{D_e}{kT^2} dT$$

$$\left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right) = \frac{3}{2T} + \frac{1}{T} + \sum_{J=1}^{3n-5} \left[\left(\frac{\theta_{VJ}}{2T^2}\right) + \frac{\theta_{VJ} e^{-\theta_{VJ}/T}}{T^2 (1 - e^{-\theta_{VJ}/T})} \right] - \frac{D_e}{kT^2}$$

$$E = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)$$

$$\frac{E}{NkT} = \frac{3}{2} + \frac{2}{2} + \sum_{J=1}^{3n-5} \left[\left(\frac{\theta_{VJ}}{2T}\right) + \frac{-\theta_{VJ}/T}{\left(e^{-\theta_{VJ}/T} - 1\right)} \right] - \frac{D_e}{kT} \quad (8-25)$$

$$\frac{dE}{Nk} = \frac{3}{2} dT + \frac{2}{2} dT + \sum_{J=1}^{3n-5} \left(\frac{\theta_{VJ}}{2T}\right)^2 \frac{-\theta_{VJ}/T}{\left(e^{-\theta_{VJ}/T} - 1\right)^2} dT$$

$$\frac{1}{Nk} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right) = \frac{3}{2} + \frac{2}{2} + \sum_{J=1}^{3n-5} \left(\frac{\theta_{VJ}}{2T}\right)^2 \frac{-\theta_{VJ}/T}{\left(e^{-\theta_{VJ}/T} - 1\right)^2}$$

$$\frac{C_v}{Nk} = \frac{3}{2} + \frac{2}{2} + \sum_{J=1}^{3n-5} \left(\frac{\theta_{VJ}}{2T}\right)^2 \frac{-\theta_{VJ}/T}{\left(e^{-\theta_{VJ}/T} - 1\right)^2} \quad (8-26)$$

$$S = k \ln Q + kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right) = k(N \ln q - N \ln N + N) + kT \left[N \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right) \right]$$

$$\Rightarrow \frac{S}{Nk} = \ln q - \ln N + 1 + T \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)$$

$$\Rightarrow \frac{S}{Nk} = \ln \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right) + \ln V + \ln \left(\frac{T}{\sigma \theta_r} \right) + \ln \omega_{e_1} + \frac{D_e}{kT} - \sum_{J=1}^{3n-5} \left[\frac{\theta_{VJ}}{2T} + \ln(1 - e^{-\theta_{VJ}/T}) \right] - \dots$$

$$\dots \ln N + \ln e + \frac{3}{2} + 1 - \frac{D_e}{kT} + \sum_{J=1}^{3n-5} \left[\left(\frac{\theta_{VJ}}{2T}\right) + \frac{\theta_{VJ}/T}{\left(e^{\theta_{VJ}/T} - 1\right)} \right]$$

$$\frac{S}{Nk} = \ln \left[\left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{V e^{\frac{5}{2}}}{N} \right] + \ln \left(\frac{T e}{\sigma \theta_r} \right) + \ln \omega_{e_1} + \dots$$

$$\dots \sum_{J=1}^{3n-5} \left[\frac{\theta_{VJ}/T}{e^{\theta_{VJ}/T} - 1} - \ln(1 - e^{-\theta_{VJ}/T}) \right] \quad (8-27)$$

$$d \ln q = \frac{dV}{V} \Rightarrow \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right) = \frac{1}{V} \Rightarrow \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right) = \frac{N}{V}$$

$$P = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,T} \Rightarrow P = kT \left(\frac{N}{V} \right) \Rightarrow PV = NkT \quad (8-28)$$

Problem 4: Drive equation (8-30) to (8-34)

$$q = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} V \frac{\pi^{\frac{1}{2}}}{\sigma} \left(\frac{T^3}{\theta_A \theta_B \theta_C} \right)^{\frac{1}{2}} \left\{ \prod_{J=1}^{3n-6} \frac{e^{-\theta_{VJ}/2T}}{1 - e^{-\theta_{VJ}/2T}} \right\} \omega_{e_1} e^{D_e/kT}$$

$$\ln q = \ln \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} + \ln V + \ln \left(\frac{\pi^{\frac{1}{2}}}{\sigma} \right) + \ln \left(\frac{T^3}{\theta_A \theta_B \theta_C} \right)^{\frac{1}{2}} + \ln \omega_{e_1} + \dots$$

$$D_e/kT - \sum_{J=1}^{3n-6} \left[\left(\frac{\theta_{VJ}}{2T} \right) + \ln \left(1 - e^{-\theta_{VJ}/T} \right) \right]$$

$$A = -kT \ln Q = -kT (N \ln q - N \ln N + N) \Rightarrow \frac{-A}{NkT} = \ln q - \ln N + 1$$

$$\Rightarrow \frac{-A}{NkT} = \ln \left[\left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{Ve}{N} \right] + \ln \left[\left(\frac{\pi^{\frac{1}{2}}}{\sigma} \right) \left(\frac{T^3}{\theta_A \theta_B \theta_C} \right)^{\frac{1}{2}} \right] - \dots$$

$$\dots \sum_{J=1}^{3n-6} \left[\left(\frac{\theta_{VJ}}{2T} \right) + \ln(1 - e^{-\theta_{VJ}/T}) \right] + \frac{D_e}{kT} + \ln \omega_{e_1} \quad (8-30)$$

$$d \ln q = \frac{3}{2} \frac{dT}{T} + \frac{3}{2} \frac{dT}{T} - \sum_{J=1}^{3n-6} \left[\left(\frac{\theta_{VJ}}{2T} \right) \left(\frac{-dT}{T^2} \right) + \frac{(-1)(-\theta_{VJ}) \left(\frac{-dT}{T^2} \right) e^{-\theta_{VJ}/T}}{1 - e^{-\theta_{VJ}/T}} \right] + \frac{D_e}{k} \left(\frac{-dT}{T^2} \right)$$

$$\left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right) = \frac{3}{2T} + \frac{3}{2T} + \frac{1}{T} \sum_{J=1}^{3n-6} \left[\left(\frac{\theta_{VJ}}{2T} \right) + \frac{\theta_{VJ}/T}{e^{\theta_{VJ}/T} - 1} \right] - \frac{D_e}{kT^2}$$

$$E = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right) \Rightarrow \frac{E}{NkT} = T \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)$$

$$\Rightarrow \frac{E}{NkT} = \frac{3}{2} + \frac{3}{2} + \sum_{J=1}^{3n-6} \left[\frac{\theta_{VJ}}{2T} + \frac{\theta_{VJ}/T}{e^{\theta_{VJ}/T} - 1} \right] - \frac{D_e}{kT}$$

$$\frac{dE}{Nk} = \frac{3}{2} dT + \frac{3}{2} dT + \sum_{J=1}^{3n-6} \frac{\theta_{VJ} (-1)(\theta_{VJ}) \left(\frac{-dT}{T^2} \right) e^{\theta_{VJ}/T}}{(e^{\theta_{VJ}/T} - 1)^2}$$

$$\frac{Cv}{Nk} = \frac{3}{2} + \frac{3}{2} + \sum_{J=1}^{3n-6} \left(\frac{\theta_{VJ}}{T} \right)^2 \frac{e^{\theta_{VJ}/T}}{(e^{\theta_{VJ}/T} - 1)^2} \quad (8-32)$$

$$\begin{aligned}
S &= k \ln Q + kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right) = \frac{-A}{T} + \frac{E}{T} \Rightarrow \frac{S}{Nk} = \frac{-A}{NkT} + \frac{E}{NkT} \\
\Rightarrow \frac{S}{Nk} &= \ln \left[\left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{Ve}{N} \right] + \ln \left[\frac{\pi^{1/2}}{\sigma} \left(\frac{T^3}{\theta_A \theta_B \theta_C} \right)^{1/2} \right] + \dots \\
&\dots \frac{D_e}{kT} + \ln \omega_{e_1} + \frac{3}{2} + \frac{3}{2} - \frac{D_e}{kT} - \sum_{J=1}^{3n-6} \left[\left(\frac{\theta_{VJ}}{2T} \right) + \ln(1 - e^{-\theta_{VJ}/T}) \right] + \sum_{J=1}^{3n-6} \left[\left(\frac{\theta_{VJ}}{T} \right) + \frac{\theta_{VJ}/T}{e^{\theta_{VJ}/T} - 1} \right] \\
\frac{S}{Nk} &= \ln \left[\left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{Ve^{5/2}}{N} \right] + \ln \left[\frac{\pi^{1/2} e^{3/2}}{\sigma} \left(\frac{T^3}{\theta_A \theta_B \theta_C} \right)^{1/2} \right] + \dots \\
&\dots \sum_{J=1}^{3n-5} \left[\frac{\theta_{VJ}/T}{e^{\theta_{VJ}/T} - 1} - \ln(1 - e^{-\theta_{VJ}/T}) \right] + \ln \omega_{e_1} \quad (8-33) \\
d \ln q &= \frac{dV}{V} \Rightarrow \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right) = \frac{1}{V} \Rightarrow \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right) = \frac{N}{V} \\
P &= kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right) \Rightarrow P = kT \left(\frac{N}{V} \right) \Rightarrow PV = NkT
\end{aligned}$$

Problem 5: Verify the results of table 8-2

Linear molecule

$$\frac{c_{v,vib}}{Nk} = \left[\sum_{J=1}^{3n-5} \left(\frac{\theta_{VJ}}{T} \right)^2 \frac{e^{-\theta_{VJ}/T}}{\left(e^{-\theta_{VJ}/T} - 1 \right)^2} \right] \quad \& \quad \frac{C_v}{Nk} = \frac{3}{2} + \frac{2}{2} + \frac{c_{v,vib}}{Nk}$$

Non-linear molecules:

$$\frac{c_{v,vib}}{Nk} = \left[\sum_{J=1}^{3n-6} \left(\frac{\theta_{VJ}}{T} \right)^2 \frac{e^{-\theta_{VJ}/T}}{\left(e^{-\theta_{VJ}/T} - 1 \right)^2} \right] \quad \& \quad \frac{C_v}{Nk} = \frac{3}{2} + \frac{2}{2} + \frac{c_{v,vib}}{Nk}$$

CO ₂ , linear					
θ_v	1890	3360	954	C_v^{vib} / Nk	C_v / Nk
Degeneracy	1	1	2	0.9905	3.4905
Contrib.to C_v / Nk	0.0732	1.715E-3	0.4578		

N ₂ O; linear					
θ_v	1840	3200	850	C_v^{vib} / Nk	C_v / Nk
Degeneracy	1	1	2	1.1506585	3.6506585
Contrib.to C_v / Nk	0.081961	2.65E-3	0.533		

NH ₃ , pyramidal						
θ_v	4800	1360	4880	2330	C_v^{vib} / Nk	C_v/Nk
Degeneracy	1	1	2	2	0.27686	3.27686
Contrib.to C_v/Nk	2.9E-5	0.2256	2.3E-5	2.56E-2		

CH ₃ , tetrahedron						
θ_v	4170	2180	4320	1870	C_v^{vib} / Nk	C_v/Nk
Degeneracy	1	2	3	3	0.304027	3.27686
Contrib.to C_v/Nk	1.8E-4	0.037	1.2E-4	0.07657		

H ₂ O, isosceles triangle						
θ_v	4170	2180	5360		C_v^{vib} / Nk	C_v/Nk
Degeneracy	1	1	1		0.02825	3.0282
Contrib.to C_v/Nk	0.0282	5.6E-5	5.5E-6			

Problem 5: Verify the results of table 8-3

$$\frac{S}{Nk} = \ln \left[\left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \left(\frac{kT}{P} \right) e^{5/2} \right] + \ln \left(\frac{T_e}{\sigma \theta_r} \right) + \ln \omega_{e1} + \sum_{J=1}^{3n-5} \left[\frac{\theta_{vJ/T}}{e^{vJ/T} - 1} - \ln(1 - e^{-\theta_{vJ}/T}) \right] \text{ for linear}$$

$$\frac{S}{Nk} = \ln \left[\left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \left(\frac{kT}{P} \right) e^{5/2} \right] + \ln \left[\frac{\pi^{1/2} e^{3/2}}{\sigma} \left(\frac{T^3}{\theta_A \theta_B \theta_C} \right)^{1/2} \right] + \dots$$

$$\sum_{J=1}^{3n-6} \left[\frac{\theta_{vJ/T}}{e^{vJ/T} - 1} - \ln(1 - e^{-\theta_{vJ}/T}) \right] + \ln \omega_{e1} \text{ for non-linear}$$

In the following table the term A is defined:

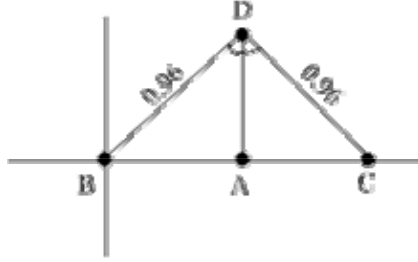
$$A = \sum_{J=1}^{3n-5} \left[\frac{\theta_{vJ/T}}{e^{vJ/T} - 1} - \ln(1 - e^{-\theta_{vJ}/T}) \right] \text{ for linear}$$

$$A = \sum_{J=1}^{3n-6} \left[\frac{\theta_{vJ/T}}{e^{vJ/T} - 1} - \ln(1 - e^{-\theta_{vJ}/T}) \right] \text{ for non-linear}$$

	M	σ	ω_{e_1}	$\theta_A\theta_B\theta_C$	A	$S^{calc} (cal/K)$	$S^{calc} (cal/K)$
CO ₂	44.0098	2	1	0.56167	0.283375	50.89	51
NH ₃	17.0361	3	1	1649.8432	5.447E-2	46.08791	46
NO ₂	46.008	2	2	4.23384	2.274E-2	57.0912	57.5
ClO ₂	67.4518	2	1	0.478	0.35745	59.6854	59.6
CH ₄	16.043	12	1	428.661	9.54E-2	44.57525	44.5
CH ₃ cl	50.47682			2.97023	0.2013874		56
CCl ₄	153.823	12	1	5.57E-4	2.963558	70.45	73.9
C ₆ H ₆	78.11362	12					64.4

1- The HOH bond angle in water is 104° , and the OH bond length is 0.96 \AA . Calculate the center of mass and the three moments of inertia of water. From this verify the results for θ_{rot} for H_2O given in Table 8-1.

Solution)



$$B \begin{cases} 0 \\ 0 \end{cases} \quad D \begin{cases} 0.7565 \\ 0.591 \end{cases} \quad C \begin{cases} 1.513 \\ 0 \end{cases}$$

$$\angle BDC = 104^\circ$$

$$\Rightarrow AB = BD \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \Rightarrow AB = 0.96 \sin\left(\frac{104}{2}\right) \Rightarrow AB = 0.7565 \text{ \AA}$$

$$AD = BD \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \Rightarrow AD = 0.96 \cos\left(\frac{104}{2}\right) \Rightarrow AD = 0.591$$

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i m_i}{\sum m_i} = \frac{x_B m_B + x_D m_D + x_C m_C}{m_B + m_D + m_C} = \frac{16 \times 0.7565 + 1.513}{18} = 0.7565 \text{ \AA}$$

$$\bar{y} = \frac{\sum y_i m_i}{\sum m_i} = \frac{y_B m_B + y_D m_D + y_C m_C}{m_B + m_D + m_C} = \frac{0.591 \times 16}{18} = 0.5253 \text{ \AA}$$

$$I_{xx} = \sum_{mj} \left[(y_j - \bar{y})^2 + (z_j - \bar{z})^2 \right] = 1 \times (0.05253)^2 + 16(0.591 - 0.5253)^2 + \dots$$

$$\dots 1 \times (0 - 0.5253)^2 \times u \times 1E - 20 = 1.0311E - 47 \text{ kg m}^2$$

$$\bar{A} = \frac{h}{8\pi^2 I_A c} \quad \& \quad \theta_{rot} = \frac{\bar{A} h c}{k} \Rightarrow \theta = \frac{h^2}{8\pi^2 I k}$$

$$I_{yy} = \sum_{mj} \left[(y_j - \bar{y})^2 + (z_j - \bar{z})^2 \right] = 1 \times (0 - 0.7565)^2 + 16(0.7565 - 0.7565)^2 + \dots$$

$$\dots 1 \times (1.513 - 0.7565)^2 \times u \times 1E - 20 = 1.9E - 47 \text{ kg m}^2$$

$$I_{zz} = I_{xx} + I_{yy} = 2.9311E - 47 \text{ kg m}^2$$

$$\theta = \frac{h^2}{8\pi^2 I k} \Rightarrow \theta_A = 39.5 \quad \& \quad \theta_B = 21.2 \quad \& \quad \theta_C = 13.74$$