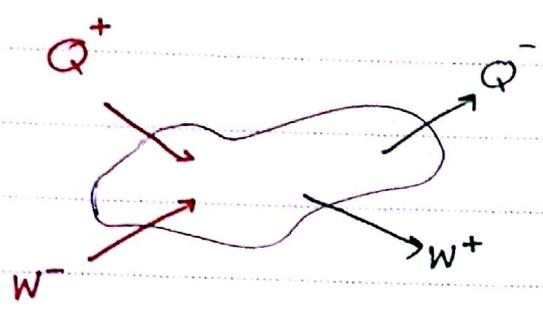




کانال مهمات شریف

  @SHARIF\_IE





1. Steam tables
2. ideal gas
3. real fluids

$$C_v = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_v, \quad u = u(T)$$

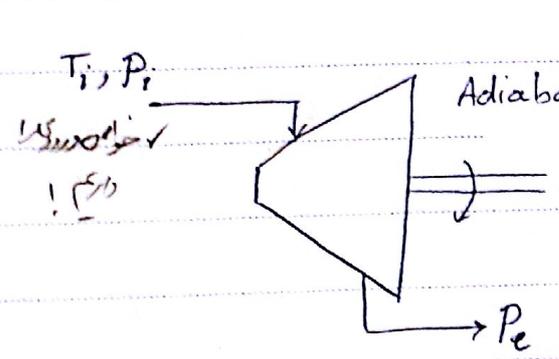
$$C_v^{ig} = \frac{du}{dT} = \text{const.} \rightarrow \Delta u = \int C_v^{ig} dT = C_v^{ig} (T_2 - T_1)$$

$$C_p = \left( \frac{\partial h}{\partial T} \right)_p, \quad h = u + pv$$

$$\text{ideal gas, } pv = RT \rightarrow h = u + RT \rightarrow \frac{dh}{dT} = \frac{du}{dT} + R$$

$$C_p^{ig} = \frac{dh}{dT}, \quad C_p^{ig} - C_v^{ig} = R$$

$$\text{or } C_p^{ig}/R = \alpha + \beta T + \gamma T^2 + \delta T^{-2}$$



$$q - w_{cv} = h_e - h_i \quad : \text{ 1st law}$$

$$\rightarrow w_{cv} = h_i - h_e$$

if Adiabatic & reversible  $\equiv$  Isentropic :  $S_e = S_i$

$$\rightarrow h_e = \dots$$

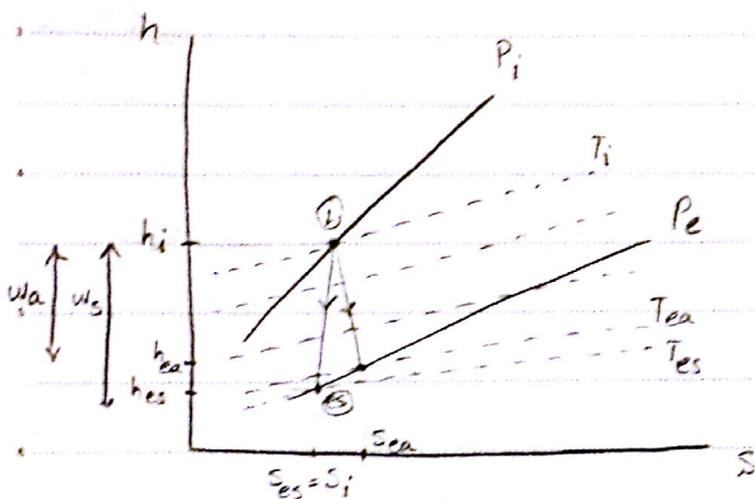
if  $x_e = 1 \rightarrow h_e = \dots$

if  $\eta = 1 \rightarrow \eta_T = \frac{w_a}{w_s}$  }   
 irreversible :  $S_{ea} > S_i$  }   
 }  $ea \rightarrow a$  : actual   
 }  $es \rightarrow s$  : isentropic  $\rightarrow S_{es} = S_i$

$$w_s = h_i - h_{es} \rightarrow \frac{w_a}{w_s} = \frac{h_i - h_{ea}}{h_i - h_{es}}$$

- ideal gas: if  $C_p^{ig} = \text{const.}$   $\frac{w_a}{w_s} = \frac{C_p^{ig} (T_i - T_{ea})}{C_p^{ig} (T_i - T_{es})}$

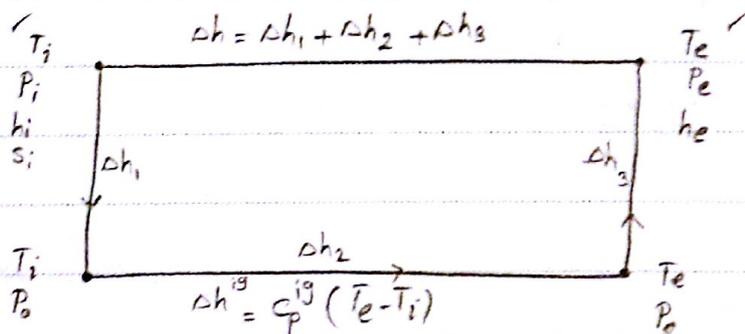
$C_p^{ig} - C_v^{ig}$   
 $\Delta s = C_p^{ig} \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1}$ ,  $\frac{T_{es}}{T_i} = \left(\frac{P_e}{P_i}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$ ,  $\gamma = \frac{C_p^{ig}}{C_v^{ig}}$



- real fluid,

$h^R = h - h^{ig}$

$R$ : residual



$\Delta h = h_e - h_i = h_e^R - h_i^R + \Delta h^{ig}$ ,  $\Delta S = S_e^R - S_i^R + \Delta S^{ig}$

$\Delta S^{ig} = C_p^{ig} \ln \frac{T_e}{T_i} - R \ln \frac{P_e}{P_i}$

خواص آب منته و با استفاده از معادلات حالت مختلف برآورد اینست...

$$\begin{cases} Z = Z^0 + w Z^1 \\ \frac{h^R}{RT_c} = \frac{h^0}{RT_c} + w \frac{h^1}{RT_c} & (T_r, P_r) \\ \frac{S^R}{R} = \frac{S^0}{R} + w \frac{S^1}{R} \end{cases}$$

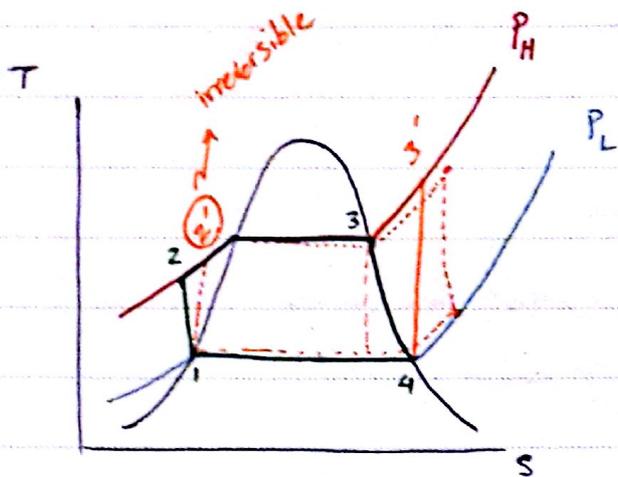
$\ln \phi = \ln \phi^0 + w \ln \phi^1$ ,  $\phi$  = ضریب فراریت



Subject \_\_\_\_\_

Date \_\_\_\_\_

مقایسه رانج این سیستم از چرخه رانج استاندارد



Rankine cycle:

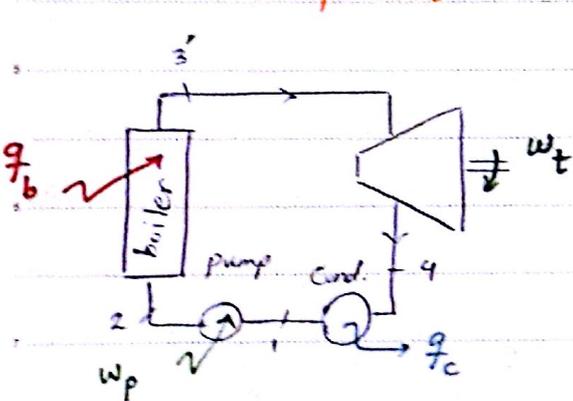
1 → 2 ΔS = 0

2 → 3 ΔP = 0

3 → 4 ΔS = 0

4 → 1 ΔP = 0

----- real process



$$\eta = \frac{w_t + w_p}{q_b}$$

در این چرخه، در تمام نقاط، دما و فشار یکسان است.

$q_w = h_2 - h_1$

① sat. liq. at  $P_L$

② sat. liq. at  $P_H$

③ 1 → 2 rev. adiabatic compres.

- pump Adiabatic:  $q = 0 \rightarrow -w = h_2 - h_1$

$$\delta w_{rev} = -v dp \rightarrow w_{pump} = -\int_{P_L}^{P_H} v dp = -v(P_H - P_L) \quad (v = \text{const.})$$

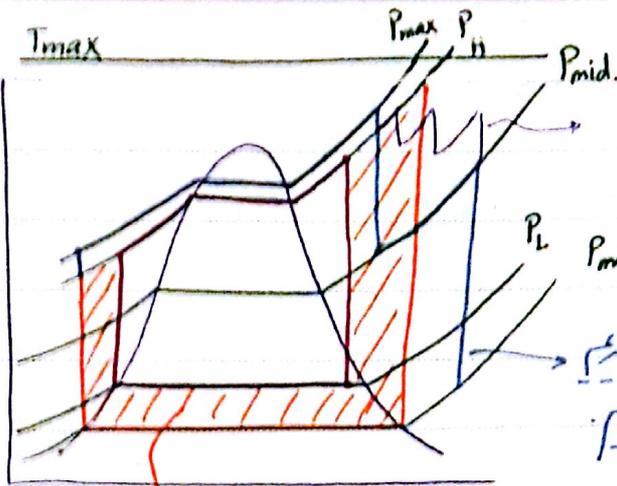
$\eta_T = \frac{w_a}{w_s}$ ,  $\eta_c$  or  $\eta_p = \frac{w_s}{w_a}$

- Boiler:  $w_b = 0 \rightarrow q_{23} = h_3 - h_2$

- Turbine:  $q = 0 \rightarrow -w_t = h_4 - h_3$  (③  $P_H, S_{3'} = S_4$ )

- Condenser:  $w = 0 \rightarrow q_{41} = h_1 - h_4$

در این چرخه، در تمام نقاط، دما و فشار یکسان است.

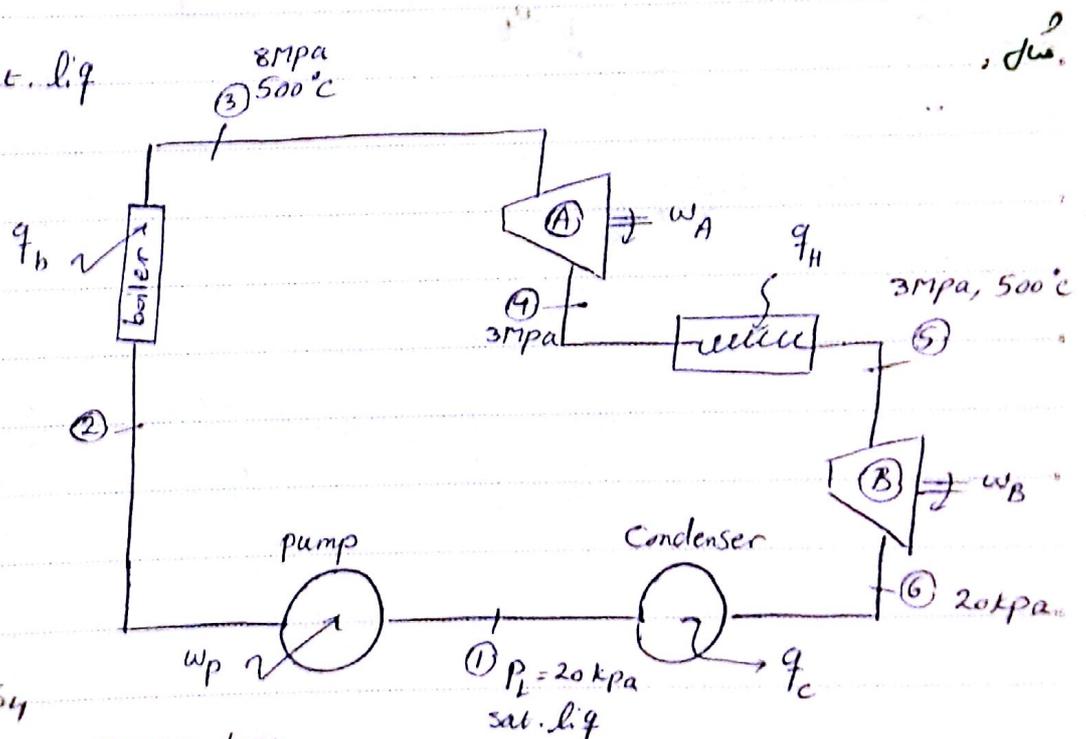


دو پمپ به صورت جداگانه از یکدیگر استفاده می‌شود  
 یا در حالت دیگر هم می‌تواند

برای استفاده از ناحیه‌های انرژی خود را می‌توانیم  
 از رابطه تبدیل استفاده می‌کنیم.

$P_{min}$  و  $P_{max}$  فیکس است  
 یعنی همان افزایش می‌دهد

- 1)  $P_L = 20 \text{ kpa sat. liq}$
  - 2)  $P_H = 8 \text{ Mpa}$
  - 3)  $8 \text{ Mpa}, 500^\circ\text{C}$
  - 4)  $P_{mid} = 3 \text{ Mpa}$
  - 5)  $3 \text{ Mpa}, 500^\circ\text{C}$
  - 6)  $P_{min}$
- $w_{net} = ?$      $\eta_{net} = ?$



$$w_A = h_3 - h_4 \rightarrow s_3 = s_4$$

③  $8 \text{ Mpa}, 500^\circ\text{C} \rightarrow h_3 = 3398.3 \text{ kJ/kg}$   
 $s_3 = 6.724 \text{ kJ/kg}\cdot\text{K}$

④  $3 \text{ Mpa}, s_3 = s_4 = 6.724 \text{ kJ/kg}\cdot\text{K} \rightarrow \text{super heated vapor} \rightarrow h_4 = 3104.06 \text{ kJ/kg}$

$$w_A = h_3 - h_4 = 294.24 \text{ kJ/kg}$$

Subject \_\_\_\_\_

Date \_\_\_\_\_

$$q_H = h_5 - h_4$$

$$\textcircled{5} \quad 3 \text{ Mpa}, 500^\circ\text{C} \rightarrow h_5 = 3456.5 \text{ kJ/kg}, S_5 = 7.2338 \text{ kJ/kg.K}$$

$$q_H = \boxed{352.49 \text{ kJ/kg}}$$

$$w_B = h_5 - h_6, S_5 = S_6 = 7.2338 \frac{\text{kJ}}{\text{kg.K}}$$

$$P_6 = 20 \text{ kPa} \rightarrow \begin{cases} S_f = 0.8320 \frac{\text{kJ}}{\text{kg.K}} \\ S_g = 7.9085 \end{cases} \text{ Sat. mixture}$$

$$x_6 = \frac{S_6 - S_f}{S_g - S_f} = 0.9046 \rightarrow h_6 = (1-x)h_f + xh_g = \checkmark \rightarrow w_B = \boxed{1071.65 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}}$$

$$w_p = h_1 - h_2 = - \int_1^2 v dp = -v(P_2 - P_1)$$

$$v = v_f \text{ at } 20 \text{ kPa} = 0.00107 \text{ m}^3/\text{kg}$$

$$h_1 = h_f \text{ at } 20 \text{ kPa} = 251.40 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

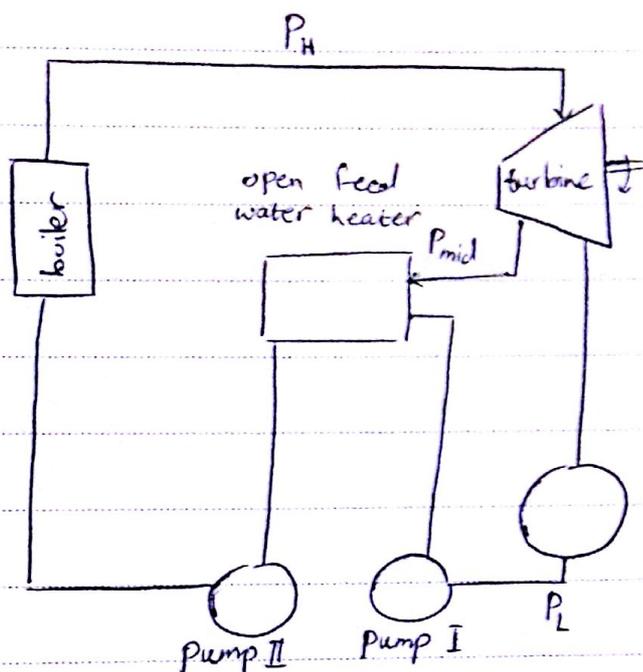
$$\rightarrow w_p = -0.00107(8000 - 20) = \boxed{-8.12 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}} \rightarrow h_2 = h_1 - w_p = 259.52 \text{ kJ/kg}$$

$$q_b = h_3 - h_2 = 3398.3 - 259.52 = \boxed{3138.78 \text{ kJ/kg}}$$

$$\eta = \frac{w_A + w_B + w_p}{q_b + q_H} = 38.9\%$$

95%, 90%, 80% ... B, A ...

برای افزایش دما و چرخه موثر سیکل در یک boiler با آرایش مجدد (regeneration)



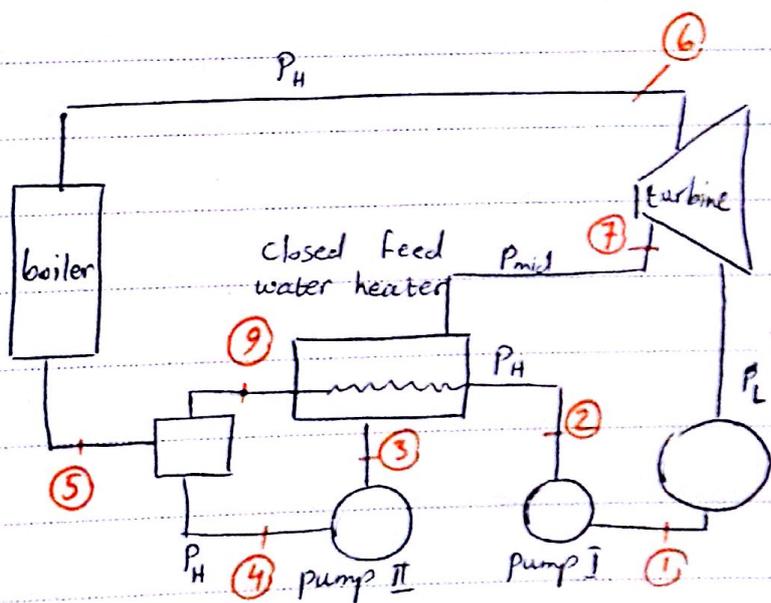
مجموع چرخه در سیکل I در یک با بخار چرخه از توربین

توربین و چرخه همگام است. مجموع استیج در یک بار

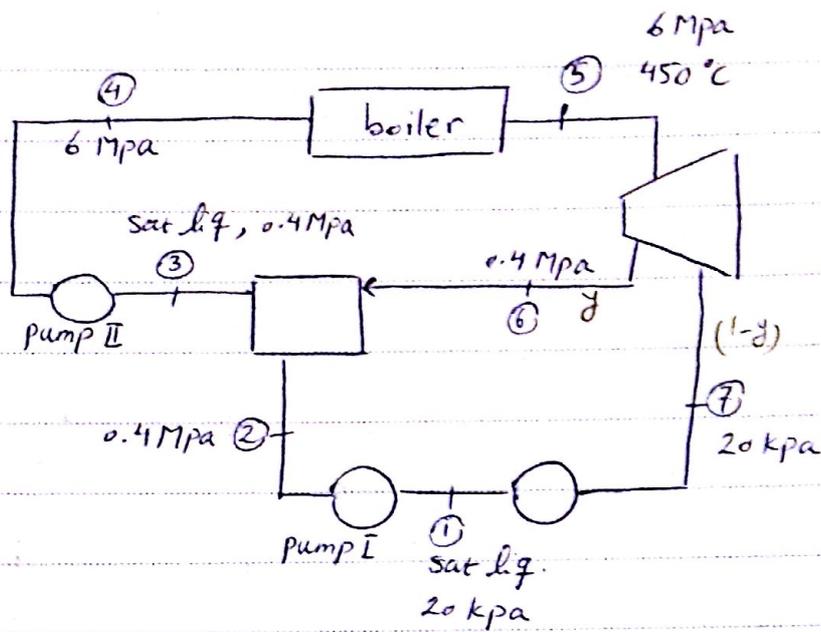
مشاهده شود. نسبت به چرخه رانین معمولی، این

چرخه موثر سیکل دارد اما

work output کمتر است!



مشکل: مخلوط است رطوبت دارد



⑤ 6 MPa, 450°C :  $h_5 = 3301.8 \text{ kJ/kg}$ ,  $s_5 = 6.7193 \text{ kJ/kgK}$

⑥ 0.4 MPa,  $s_6 = 6.7193 \text{ kJ/kgK}$    
 $\left\{ \begin{array}{l} s_g = 6.8959 \text{ kJ/kgK} \Rightarrow \text{sat. mix.} \\ s_f = 1.1766 \text{ kJ/kgK} \end{array} \right.$

$x_6 = \frac{s_6 - s_f}{s_g - s_f} = \frac{h_6 - h_f}{h_g - h_f}$    
 $\left\{ \begin{array}{l} h_g = 2738.6 \text{ kJ/kg} \\ h_f = 604.74 \text{ kJ/kg} \end{array} \right. \Rightarrow h_6 = 2664.99 \text{ kJ/kg}$

⑦ 20 kPa,  $s_7 = 6.7193 \text{ kJ/kgK}$    
 $\left\{ \begin{array}{l} s_g = 7.9085 \text{ kJ/kgK} \Rightarrow \text{sat. mix.} \\ s_f = 0.8320 \text{ kJ/kgK} \end{array} \right.$

$x_7 = \frac{6.7193 - 0.8320}{7.9085 - 0.8320} \rightarrow h_7 = (1-x_7)h_f + x_7 h_g = 2213.4 \text{ kJ/kg}$    
 $\left\{ \begin{array}{l} 251.4 \text{ kJ/kg} \\ 2609.7 \text{ kJ/kg} \end{array} \right.$

① sat liq. 20 kPa  $\rightarrow h_1 = 251.4 \text{ kJ/kg}$ ,  $v_1 = v_f = 0.00107 \text{ m}^3/\text{kg}$

②  $-w_{P,I} = \int_1^2 v dp = -v_1 (P_2 - P_1) = -0.00107 (400 - 20) = -0.39 \text{ kJ/kg}$    
 (Note:  $h_2 = 251.79 \text{ kJ/kg}$ )

③ sat liq. at 0.4 MPa :  $h_3 = 604.74 \text{ kJ/kg}$ ,  $v_3 = v_f$  at 400 kPa = 0.001084

$w_{P,II} = -0.001084 (6000 - 400) = -6.07 \text{ kJ/kg}$

PAPCO

در این حالت:  $y(h_6) + (1-y)h_2 = h_3 \rightarrow y = \frac{h_3 - h_2}{h_6 - h_2} = 0.1462$

$w_{net} = w_{t,I} + w_{t,II} + w_{p,I} + w_{p,II}$

$w_{t,I} = y(h_5 - h_6) = 93.10 \text{ kJ/kg}$ ,  $w_{t,II} = (1-y)(h_5 - h_7) = 929.27 \text{ kJ/kg}$

$w_{p,I} = (1-y)(-0.39)$ ,  $w_{p,II} = -0.07 \text{ kJ/kg}$

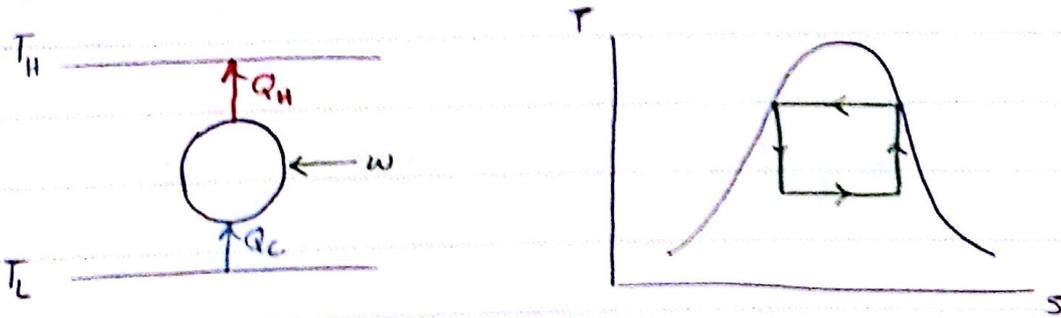
$q_{boiler} = h_5 - h_4 = 2697.06 \text{ kJ/kg}$

$\rightarrow \eta = 37.7\%$

در نظر گرفتن شرایط مرزی (450°C, 6 MPa) و در نظر گرفتن اینکه چرخه در یک موتور عمل می‌کند.

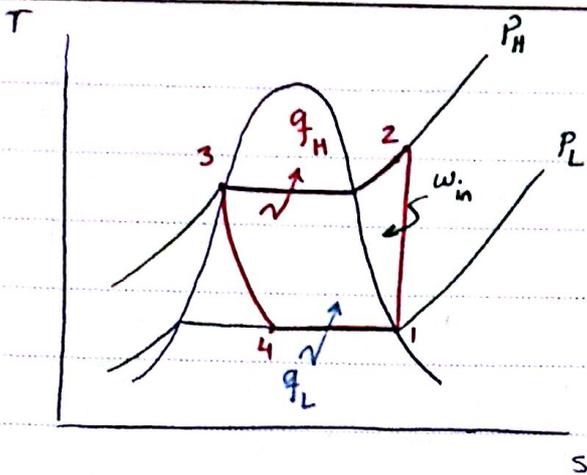
این چرخه در یک موتور عمل می‌کند.

**Vapor Refrigeration cycle.**



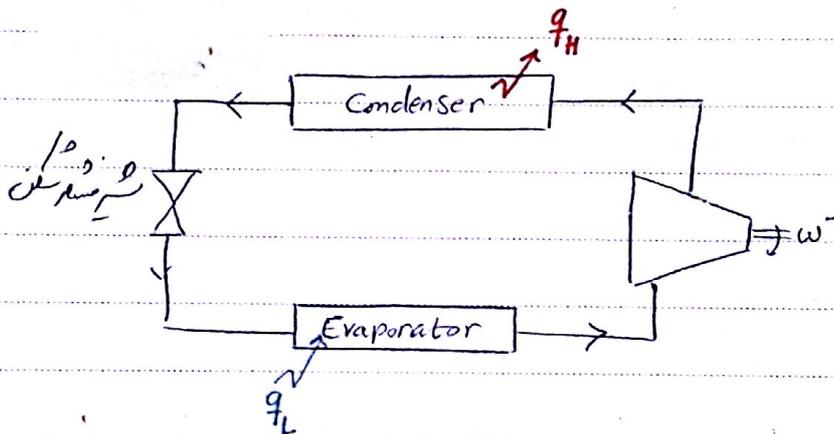
در چرخه تبرید بخار، Compressor در میان اجزای اصلی است که وظیفه دارد مایع را به حالت بخار برگرداند و در میان اجزای اصلی است که وظیفه دارد مایع را به حالت بخار برگرداند.

در چرخه تبرید بخار، Vapor Compression Refrigeration چرخه تبرید بخار است که در آن مایع را به حالت بخار برگرداند.



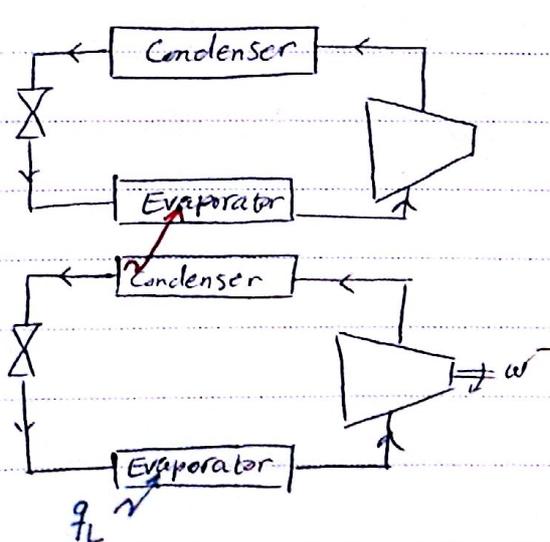
- ① sat. vap. at  $P_L$
- 1→2 adiabatic, reversible expansion  
 $\Delta S = 0, S_1 = S_2$
- 2→3  $\Delta P = 0$
- ③ sat. liq. at  $P_H$
- 3→4 isenthalpic  $h_3 = h_4$
- 4→1  $\Delta P = 0$

$$COP = \frac{q_L}{w_{in}}$$



**Cascade Refrigeration:**

در این سیستم سرمایشی (رایگان) هر دو کندانسور و اواپراتور برای خنک کردن دریا استفاده می‌شود.



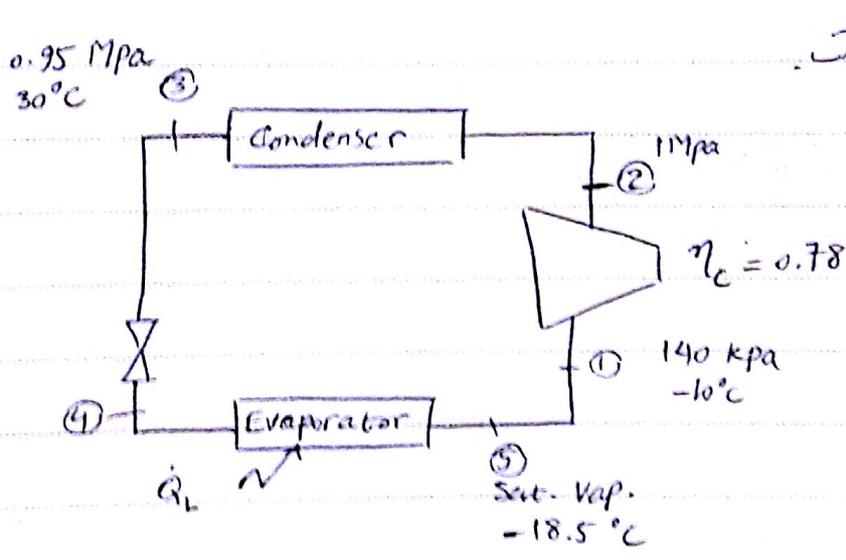
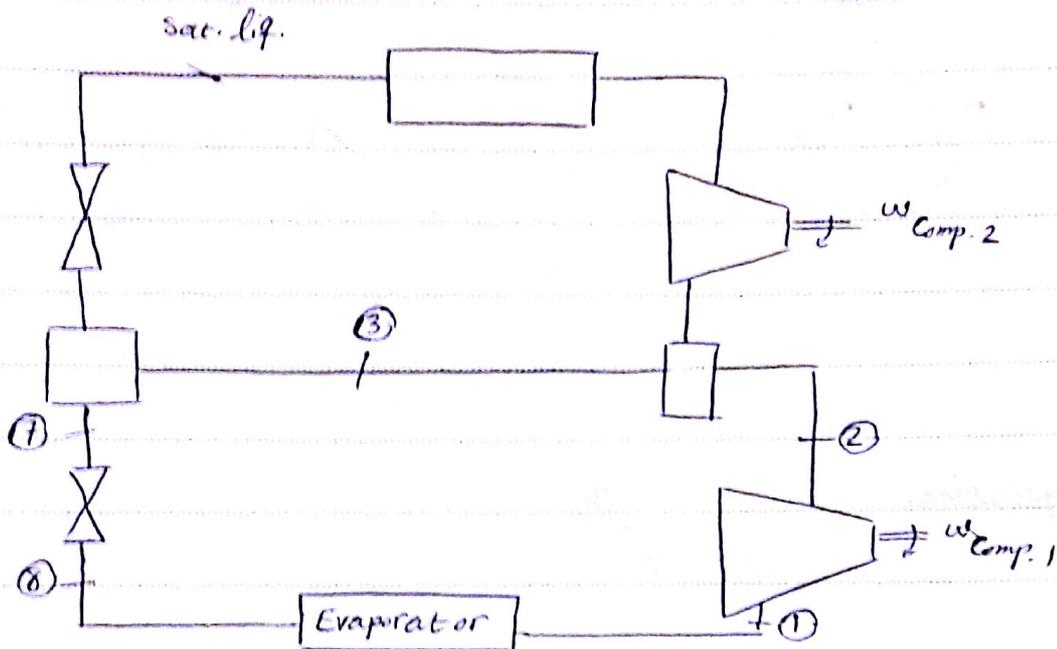
Evaporator خنک کننده دریا



Subject \_\_\_\_\_  
Date \_\_\_\_\_

### Multi Stage Compression:

گازهای سردی که از این حوضها میزنند بصورت فزاینده میزنند



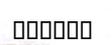
ماده: سیال دایکسیور R-12 است

گاز سردی که از این حوضها میزنند بصورت فزاینده میزنند

1 m<sup>3</sup>/min

w<sub>Comp</sub>, Q<sub>L</sub>, Δp, Heat gain 5→1

$\Delta p = 20 \text{ kPa}$ ,  $\dot{Q}_L = 15.5 \text{ kW}$ ,  $\dot{W}_{Comp} = 6.42 \text{ kW}$ , Heat gain = 0.75 kcal/s





Subject \_\_\_\_\_

Date \_\_\_\_\_

$$q - w = \Delta u \quad \left\{ \begin{array}{l} q_{12} = 0 \\ q_{34} = 0 \\ w_{23} = 0 \\ w_{41} = 0 \end{array} \right. , \quad \left\{ \begin{array}{l} q_{in} = q_{23} = C_v^{\beta} (T_3 - T_2) \\ q_{out} = -q_{41} = -C_v^{\beta} (T_4 - T_1) \end{array} \right.$$

for complete cycle:  $q_{net} = w_{net}$

$$\rightarrow \eta = \frac{w_{net}}{q_{in}} = \frac{q_{net}}{q_{in}} = \frac{q_{in} - q_{out}}{q_{in}} = 1 - \frac{C_v^{\beta} (T_4 - T_1)}{C_v^{\beta} (T_3 - T_2)}$$

$$\rightarrow \eta_{otto} = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2} = 1 - \frac{T_1 \left( \frac{T_4}{T_1} - 1 \right)}{T_2 \left( \frac{T_3}{T_2} - 1 \right)}$$

$$\frac{T_1}{T_2} = \left( \frac{v_2}{v_1} \right)^{\gamma-1} , \quad \frac{T_3}{T_4} = \left( \frac{v_4}{v_3} \right)^{\gamma-1}$$

$$v_2 = v_3$$

$$v_4 = v_1$$

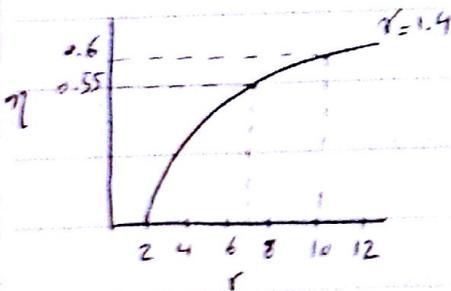
$$\rightarrow \frac{T_1}{T_2} = \frac{T_4}{T_3} \rightarrow \frac{T_4}{T_1} = \frac{T_3}{T_2}$$

$$\eta_{otto} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

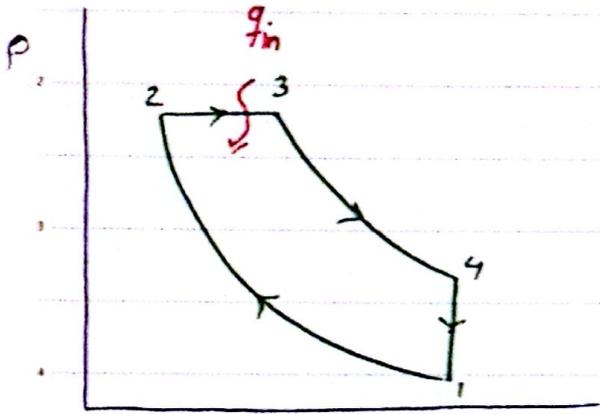
$$\eta_{otto} = 1 - \frac{T_1}{T_2} = 1 - \left( \frac{v_2}{v_1} \right)^{\gamma-1} = 1 - \frac{1}{\left( \frac{v_1}{v_2} \right)^{\gamma-1}} , \quad \frac{v_1}{v_2} = r$$

$$\rightarrow \eta_{otto} = 1 - \frac{1}{r^{\gamma-1}}$$

\* در این فرمولی آر کامل فرض کرده ایم ، پس باید در این فرمولی تغییرات را در نظر بگیریم



- Diesel cycle:



1 → 2 reversible, adiabatic compression  $\Delta S = 0$

2 → 3  $\Delta P = 0$

3 → 4  $\Delta S = 0$

4 → 1  $\Delta v = 0$

این چرخه مانند چرخه موتوری است که در این چرخه که ابتدا هوا فشرده می‌شود و در

سپس در نهایت سوخت برآورد می‌شود و در نهایت سوخت صورت می‌گیرد.

$$\eta_{\text{Diesel}} = \frac{w_{\text{net}}}{q_{\text{in}}} = \frac{q_{\text{net}}}{q_{\text{in}}} = \frac{q_{\text{in}} - q_{\text{out}}}{q_{\text{in}}}$$

$$q - w = \Delta u \quad \begin{cases} q_{12} = 0 & \xrightarrow{1 \rightarrow 2} & -w_{12} = C_v^{\text{ig}} (T_2 - T_1) \\ q_{34} = 0 & \xrightarrow{3 \rightarrow 4} & -w_{34} = C_v^{\text{ig}} (T_4 - T_3) \\ w_{41} = 0 & \xrightarrow{4 \rightarrow 1} & q_{41} = C_v^{\text{ig}} (T_1 - T_4) = -q_{\text{out}} \end{cases}$$

$$2 \rightarrow 3: \quad q_{23} - w_{23} = \Delta u = u_3 - u_2, \quad w_{23} = P_2 (v_3 - v_2), \quad P_2 = P_3$$

$$q_{23} = u_3 - u_2 + P_3 v_3 - P_2 v_2$$

$$q_{\text{in}} = q_{23} = h_3 - h_2 = C_p^{\text{ig}} (T_3 - T_2)$$

$$q_{\text{net}} = q_{\text{in}} - q_{\text{out}} = w_{\text{net}} \quad (\text{complete cycle})$$

$$\rightarrow \eta = 1 - \frac{q_{\text{out}}}{q_{\text{in}}} = 1 - \frac{C_v^{\text{ig}} (T_4 - T_1)}{C_p^{\text{ig}} (T_3 - T_2)} = 1 - \frac{T_4 - T_1}{\gamma (T_3 - T_2)} = 1 - \frac{T_1 \left( \frac{T_4}{T_1} - 1 \right)}{\gamma T_2 \left( \frac{T_3}{T_2} - 1 \right)}$$

$$\frac{T_1}{T_2} = \left( \frac{v_2}{v_1} \right)^{\gamma-1}, \quad \frac{T_3}{T_4} = \left( \frac{v_4}{v_3} \right)^{\gamma-1}, \quad \frac{T_1}{T_2} = \frac{1}{r^{\gamma-1}}$$

$$v_4 = v_1$$

cut off ratio:  $r_c = \frac{v_3}{v_2} \rightarrow v_3 = r_c v_2$

$$\rightarrow \frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{v_2}{v_1}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{v_3}{r_c v_4}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{1}{r_c}\right)^{\gamma-1} \left(\frac{v_3}{v_4}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{1}{r_c}\right)^{\gamma-1} \frac{T_4}{T_3}$$

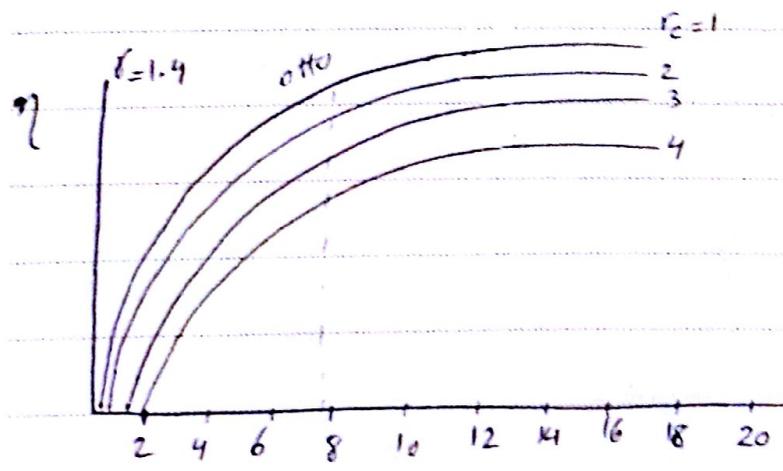
$$\rightarrow \frac{T_3}{T_2} = \frac{1}{r_c^{\gamma-1}} \frac{T_4}{T_1}$$

$$\rightarrow \eta_{\text{Diesel}} = 1 - \frac{1}{r^{\gamma-1}} \left\{ \frac{r_c^{\gamma} \frac{T_3}{T_2} - 1}{\gamma \left(\frac{T_3}{T_2} - 1\right)} \right\}$$

$$P_3 = P_2 \rightarrow \frac{T_3}{T_2} = \frac{P_3 v_3}{P_2 v_2} = \frac{v_3}{v_2} = r_c$$

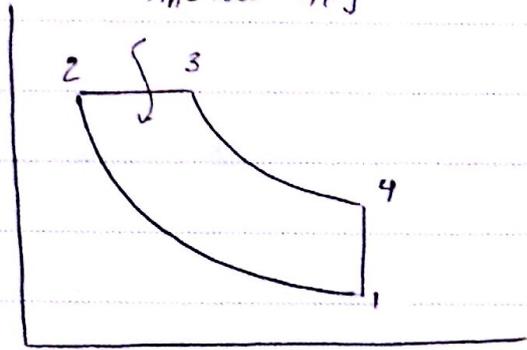
$$\rightarrow \eta_{\text{Diesel}} = 1 - \frac{1}{r^{\gamma-1}} \left\{ \frac{r_c^{\gamma} - 1}{\gamma(r_c - 1)} \right\}$$

اگر  $r_c = 1$  تبہ اعلیٰ حد تک اتور دینے کیلئے خواہندہ (درجہ صحت میں مطابقت)  $(r_c > 1)$  ہونی چاہئے



Diesel

$$q_{in} = 1800 \text{ kJ/kg}$$



$$1) p_1 = 0.1 \text{ Mpa}, T_1 = 15^\circ\text{C}$$

$$r = 18 = \frac{v_1}{v_2}$$

$$C_p^{ig} = 1.0035 \text{ kJ/kgK}$$

$$R = 0.287 \text{ "}$$

$$C_v^{ig} = 0.7165 \text{ "}$$

$$\eta_{\text{Diesel}} = ?$$

$$1 \rightarrow 2 \quad T v^{\gamma-1} = \text{Const.}, p v^\gamma = \text{Const.}, T p^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = \text{Const.}$$

$$2 \rightarrow 3 \quad q_{in} = C_p^{ig} (T_3 - T_2)$$

$$3 \rightarrow 4 \quad \text{isentropic relations.}$$

$$4 \rightarrow 1 \quad \text{Const. } v \quad q_{out} = C_v^{ig} (T_1 - T_4)$$

$$v_1 = 0.827 \text{ m}^3/\text{kg}, v_2 = 0.0459 \text{ m}^3/\text{kg}$$

$$(p v = R T) \quad \text{حساب}$$

$$T_2 = 915.6 \text{ K}, P_2 = 5725 \text{ kpa} = P_3$$

$$T_3 = 2709 \text{ K}, v_3 = 0.1358 \text{ m}^3/\text{kg}$$

$$T_4 = 1315 \text{ K}, P_4 = 456.3 \text{ kpa}$$

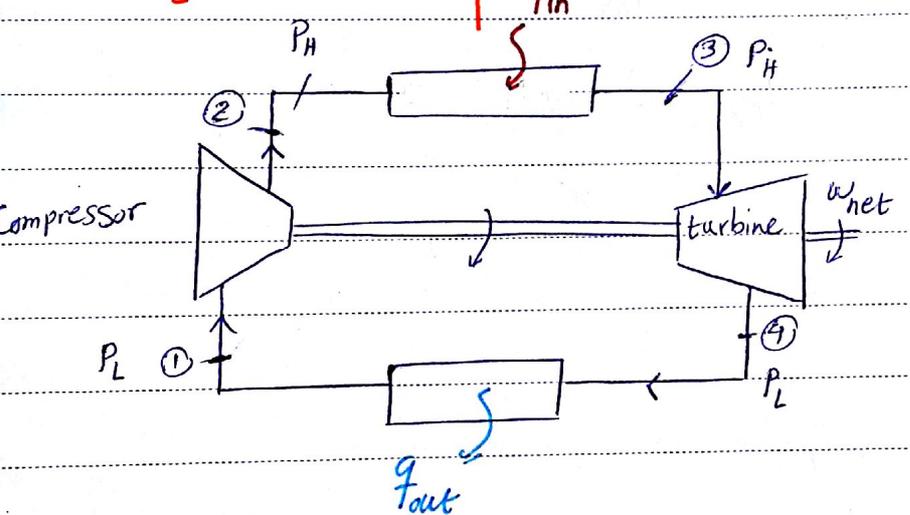
$$q_{41} = C_v^{ig} (T_1 - T_4) = -735.7 \text{ kJ/kg}, w_{net} = q_{net} = \overset{1800}{q_{23}} + \overset{-735.7}{q_{41}} = 1064.2 \text{ kJ/kg}$$

$$\eta = \frac{w_{net}}{q_{in}} = 0.591$$

- Brayton cycle:

۱. دمای خارجی حاصل از احتراق پس از برپرسن همچنان بالا میماند به همین دلیل مبرزان از این دماها عنوان پدیده کمین سبیل

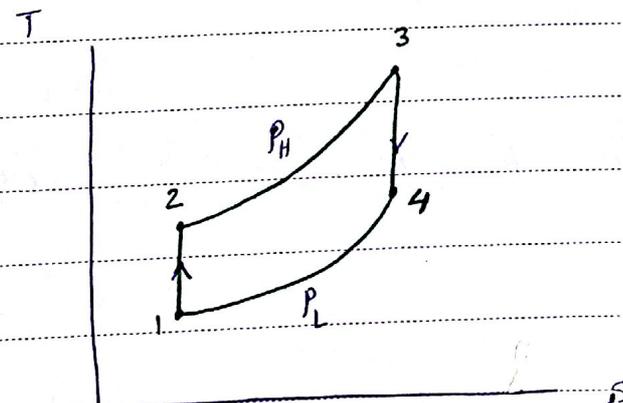
۲. دمای خارجی حاصل از احتراق پس از برپرسن همچنان بالا میماند به همین دلیل مبرزان از این دماها عنوان پدیده کمین سبیل  
 ۳. در روزی هم Boiler استفاده کرد (حوضی برسی)



- 1 → 2 reversible, adiabatic comp.  $\Delta S = 0$
- 2 → 3  $DP = 0$
- 3 → 4  $\Delta S = 0$
- 4 → 1  $DP = 0$

$$w_{net} = \overbrace{w_{turbine}}^{+} + \overbrace{w_{compressor}}^{-}$$

- air standard assumption
1. ideal gas
  2.  $C_p^{ig}$  constant



$$q_w = h_e - h_i$$

1 → 2 isentropic:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

$$q_{12} = 0 \rightarrow w_{12} = h_1 - h_2 = C_p^{ig} (T_1 - T_2)$$

$$2 \rightarrow 3 : \cancel{q_{23}} - \cancel{w_{23}} = h_3 - h_2 \rightarrow q_{23} = h_3 - h_2 = c_p^{ig} (T_3 - T_2)$$

$$3 \rightarrow 4 : q_{34} = 0 \rightarrow w_{34} = h_3 - h_4 = c_p^{ig} (T_3 - T_4)$$

$$4 \rightarrow 1 : \cancel{q_{41}} - \cancel{w_{41}} = h_1 - h_4 \rightarrow q_{41} = h_1 - h_4 = c_p^{ig} (T_1 - T_4)$$

$$\eta_{Brayton} = \frac{w_{net}}{q_{in}} = \frac{w_{12} + w_{34}}{q_{23}} = \frac{(h_1 - h_2) + (h_3 - h_4)}{h_3 - h_2} = \frac{c_p^{ig} (T_1 - T_2) + c_p^{ig} (T_3 - T_4)}{c_p^{ig} (T_3 - T_2)}$$

$$= \frac{(T_3 - T_2) - (T_4 - T_1)}{(T_3 - T_2)} = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2} = 1 - \frac{T_1 \left( \frac{T_4}{T_1} - 1 \right)}{T_2 \left( \frac{T_3}{T_2} - 1 \right)}$$

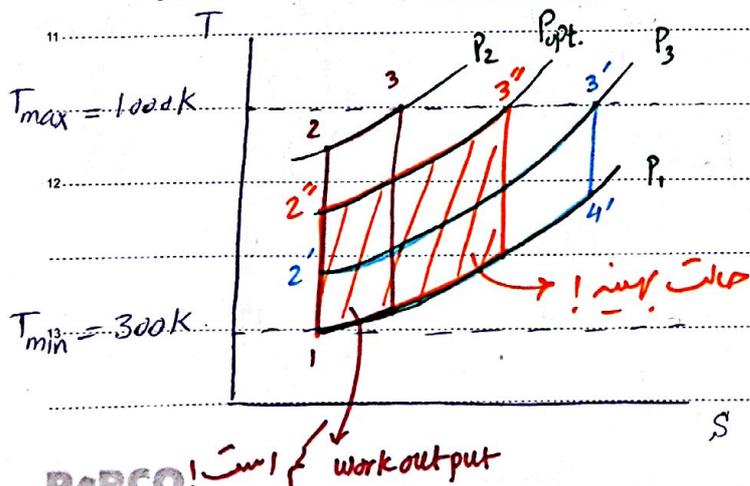
$$\frac{T_1}{T_2} = \left( \frac{P_1}{P_2} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \quad \left. \begin{array}{l} \rightarrow \\ P_1 = P_4, P_2 = P_3 \end{array} \right\} \rightarrow \frac{T_1}{T_2} = \left( \frac{P_4}{P_3} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = \frac{T_4}{T_3} \rightarrow \frac{T_1}{T_2} = \frac{T_4}{T_3} \rightarrow \frac{T_4}{T_1} = \frac{T_3}{T_2}$$

$$\eta_{Brayton} = 1 - \frac{T_1}{T_2} = 1 - \left( \frac{P_1}{P_2} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

pressure ratio:  $r_p = \frac{P_2}{P_1}$

$$\eta_{Brayton} = 1 - \frac{1}{r_p^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}}$$

میان دو حالت پمپ تراکم و دافغان نیز بستگی دارد



$$W_{net} = C_p^{ig} (T_3 - T_1 r_p^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}) \left( 1 - \frac{1}{r_p^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}} \right)$$

با توجه به نمودار مندرج در شکل

$$W_{net,max} \rightarrow r_p = \left( \frac{T_{max}}{T_{min}} \right)^{\frac{\gamma}{2(\gamma-1)}}$$

رابطه فوق را بعنوان معین ابنت کنید!

$$\hat{\phi}_i y_i P = x_i x_i \phi_i^{sat} P_i^{sat} \exp \left[ \frac{V_i^{sat,l}}{RT} (P - P_i^{sat}) \right] \quad i=1, \dots, n$$

برای بررسی تعادل فازها باید ابتدا معیار محض تعریف کرد. این معیارها مرتباً به حالتی منتهی می‌شوند؛ مثلاً

در حالت تعادل، انرژی آزاد گیبس باید صاف باشد. بهترین شرایط، شرایطی هستند که از نظر انرژی هموارترین حالت را نشان می‌دهند.

- $\phi_i$ : ضریب فعالیت واقعی
- $\phi_i^*$ : ضریب فعالیت ایده‌آل
- $\hat{\phi}_i$ : ضریب فعالیت واقعی در حالت تعادل

$$\phi_i^* = 1$$

- ۱- اگر همه ضرایب فعالیت واقعی برابر ۱ باشند، معادله تعادل فازها برقرار است.
- ۲- اگر همه ضرایب فعالیت واقعی برابر ۱ باشند، معادله تعادل فازها برقرار است.
- ۳- اگر همه ضرایب فعالیت واقعی برابر ۱ باشند، معادله تعادل فازها برقرار است.

با استوار از فرضیات فوق، رابطه  $y_i P = x_i P_i^{sat}$  را برای  $i=1, \dots, n$  تبدیل می‌کنیم.

$$y_i P = x_i P_i^{sat} \quad i=1, \dots, n$$

حالتی که  $T$  و  $P$  معلوم است  $\rightarrow$   $x_i$  و  $y_i$  را می‌توانیم پیدا کنیم.  
تکثیر از  $x_i$  و  $y_i$  در این معادله می‌توانیم.

و به همین سبب حوازا زیر در این فصل می‌خوانیم.

1. Bubble P. Known  $T, x_i \rightarrow P, y_i$  ?
2. Dew P. Known  $T, y_i \rightarrow P, x_i$  ?
3. Bubble T. Known  $P, x_i \rightarrow T, y_i$  ?
4. Dew T. Known  $P, y_i \rightarrow T, x_i$  ?
5. Flash vaporization
6. partial Condensation

در صورتی که فرضیات قبل برقرار باشند، خواهیم دید که  $\phi_i^1$  تابع از  $T, P$  و  $y_i$  است (real mix. of real gases).

در اینجا با چند حدوی حدی و خطا مواجه می‌شویم! این یک سادگی فرض می‌کنیم  $\phi_i^1 = \phi_i$  و نیز تابع از  $T, P$ .

است (ideal mix of real gas) می‌توانیم با یک خطا مواجه می‌شویم و برای سادگی بیشتر همان فرض می‌کنیم  $\phi_i^1 = 1$ .

(ideal gas)

در حالت راست می‌توانیم،  $\phi_i^1$  تابع از  $T, P$  است، سایر نرم‌ها تابع آن هستند.

$$y_i P = x_i P_i^{sat} \quad i=1, \dots, n$$

مانند سایر اصلاح شده صورت زیر است (معدل غیر ایده‌آل)

$\rightarrow x_i, T$

$$\hat{\phi}_i y_i P = \gamma_i x_i \phi_i^{sat} P_i^{sat} \exp \left\{ \frac{V_i^{sat,l}}{RT} (P - P_i^{sat}) \right\} \quad i=1, \dots, n$$

افزار

معادله

$$\left\{ \begin{array}{l} \hat{f}_i^v = \hat{f}_i^l \quad i=1, \dots, n \\ \mu_i^v = \mu_i^l \quad i=1, \dots, n \end{array} \right.$$

معادله ترمودینامیک:  $Q - W = \Delta E \rightarrow Q - (W_b + W_{other}) = \Delta U + \Delta KE + \Delta PE$

سیستم، حالت ثابت، مکان

$$\rightarrow Q - W_b = \Delta U$$

\* از این سه خصوصیت مخصوص را با U و خصوصیت کم را با nU (U, V, S, S, nH, H) و خصوصیت کم را با nU

$$\left. \begin{array}{l} \rightarrow Q - W_b = \Delta nU \rightarrow \delta Q - \delta W_b = d(nU) \\ \delta Q = T d(nS) \\ \delta W_b = P d(nV) \end{array} \right\} \rightarrow d(nU) = T d(nS) - P d(nV)$$

**$dU = T dS - P dV$**  (ماتریک اول کسین)

(ماتریک بنیادین ترمودینامیک)

$$H = U + PV$$

$$G = H - TS$$

$$A = U - TS \quad (\text{انرژی آزاد همگن})$$

$$\text{I) } dU = T dS - P dV$$

$$\text{II) } dH = T dS + V dP$$

$$\text{III) } dG = -S dT + V dP$$

$$\text{IV) } dA = -S dT - P dV$$

از روی این روابط می توانیم معادله ها را در جهت با هم و روابط کسین

از اینجا می توانیم به دست آوریم معادله های ساده تر است و رابطه کسین

بسیار حدود استاندارد ترمودینامیک

$$\Delta(nU) = Q - W \rightarrow d(nU) = \delta Q - \delta W \rightarrow d(nU) = \delta Q - p d(nV)$$

$$* d(nS) \gg \frac{\delta Q}{T} \Rightarrow d(nU) \leq T d(nS) - p d(nV)$$

$$\rightarrow d(nU) - T d(nS) + p d(nV) \leq 0$$

1. Isolated system,  $nV = \text{const} \rightarrow$  در دردی و جرمی همگام و حرارت ندارد.

,  $nU = \text{const}$ .

$$\left. \begin{array}{l} \delta Q = 0 \\ \delta W = 0 \end{array} \right\} \rightarrow \delta W = p d(nV) = 0$$

$$-T d(nS) \leq 0 \rightarrow \boxed{d(nS)_{nV, nU} \gg 0} \rightarrow$$

در سیستم‌هایی که تحت شرایط  $U, V$  ثابت قرار دارند، تعادل توانی برقرار می‌گردد که آن‌ها دردی سیستم به حداکثر خود برسد.

2.  $\text{const } T, \text{const } nV$

$$d(nU) - T d(nS) + p d(nV) \leq 0 \rightarrow d(nU) - T d(nS) \leq 0$$

$$nA = nU - T nS \rightarrow d(nA) = d(nU) - T d(nS) - nS / dT$$

$$\rightarrow d(nA) = d(nU) - T d(nS) \leq 0 \rightarrow d(nA)_{T, nV} \leq 0$$

$$\rightarrow \boxed{\Delta(nA)_{T, nV} \leq 0} \rightarrow$$

در شرایط  $T$  و  $V$  ثابت فرآیندهایی بر جهت تعادل می‌روند که انرژی آزاد هلمهولتز آن‌ها حداقل گردد.

طبق سایر معیارها تعادل را در شرایط مختلف تعریف می‌کنند:

$$\Delta(nG)_{T, P} \leq 0$$

$$\Delta(nU)_{nS, nV} \leq 0$$

$$\Delta(nS)_{nH, P} \gg 0$$

$$\Delta(nH)_{nS, P} \leq 0$$

$$d(nS)_{nU, nV} = 0$$

← جمع بندی: معیارها متعادل

$$d(nA)_{T, nV} = 0$$

از این معیار بیشتر استفاده می‌شود زیرا برای شرایط  $T, P$  ساده‌تر است!

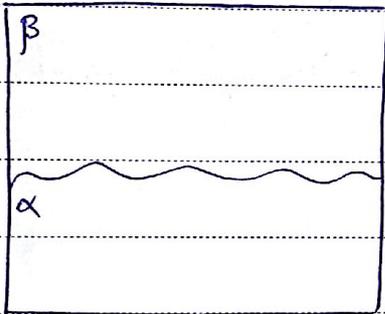
$$** d(nG)_{T, P} = 0$$

$$d(nU)_{nS, nV} = 0$$

$$d(nS)_{nH, P} = 0$$

$$d(nH)_{nS, P} = 0$$

حال به بررسی متعادل مایع و بخار در سیستم‌های یک‌جزئی می‌پردازیم



- closed system
- 2 phase  $\alpha, \beta$
- single component

$$d(nG)_{T, P} = 0$$

$$nG = n^\alpha G^\alpha + n^\beta G^\beta \rightarrow d(nG) = G^\alpha dn^\alpha + n^\alpha dG^\alpha + G^\beta dn^\beta + n^\beta dG^\beta$$

closed system:  $n = n^\alpha + n^\beta \rightarrow dn = dn^\alpha + dn^\beta \xrightarrow{\text{سیستم بسته}} dn = 0 \rightarrow dn^\alpha = -dn^\beta$

جایگزینی  $\rightarrow d(nG) = (G^\alpha - G^\beta) dn^\alpha + n^\beta dG^\beta + n^\alpha dG^\alpha = 0$

$$dG^\alpha = -S^\alpha dT + V^\alpha dp$$

حال (بهری) سیستم را برای هر یک از فازها می‌نویسیم!

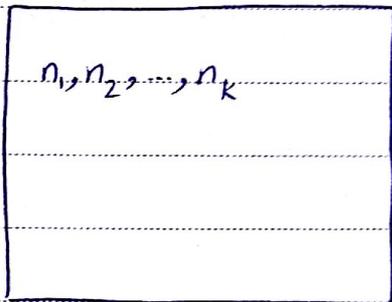
$$dG^\beta = -S^\beta dT + V^\beta dp$$

at  $T, P = \text{const.} \rightarrow dG^\alpha_{T, P} = 0, dG^\beta_{T, P} = 0 \Rightarrow (G^\alpha - G^\beta) dn^\alpha = 0 \Rightarrow \boxed{G^\alpha = G^\beta}$

همواره هم‌وزنی از مایع می‌تواند به بخار تبدیل شود و برعکس.

مبنای در حالت متغیر (در  $P, T$  ثابت) جمع خصوصی در دو فاز برابر میسند به جز انرژی آزاد گیبس

حالت اگر سیستم خود خنثی باشد، ما بر داریم



- closed system
- single phase
- Multi Component
- non-reacting

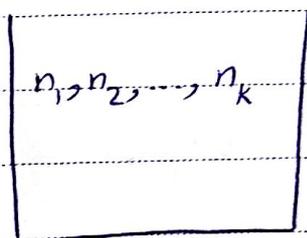
$$d(nG) = (nV)dp - (nS)dT \quad (1)$$

مبنای برای این سیستم داریم

چون این سیستم متغیر است و دما و فشار در هر دو فاز برابر میسند (تعداد مول ها ثابت است)

$$d(nG) = \left[ \frac{\partial(nG)}{\partial P} \right]_{T,n} dp + \left[ \frac{\partial(nG)}{\partial T} \right]_{P,n} dT \quad (2)$$

مقایسه (1) و (2)  $\rightarrow \left[ \frac{\partial(nG)}{\partial P} \right]_{T,n} = nV, \left[ \frac{\partial(nG)}{\partial T} \right]_{P,n} = -nS$



- open system
- single phase
- Multi Component
- non-reacting

حالت سیستم باز

$$d(nG) = \overbrace{\left[ \frac{\partial(nG)}{\partial P} \right]_{T,n}}^{nV} dp + \overbrace{\left[ \frac{\partial(nG)}{\partial T} \right]_{P,n}}^{-nS} dT + \left[ \frac{\partial(nG)}{\partial n_1} \right]_{T,P,n_2,\dots,n_k} dn_1 + \left[ \frac{\partial(nG)}{\partial n_2} \right]_{T,P,n_1,\dots,n_k} dn_2 + \dots + \left[ \frac{\partial(nG)}{\partial n_k} \right]_{T,P,n_1,n_2,\dots,n_{k-1}} dn_k$$

$$\rightarrow d(nG) = (nV)dp - (nS)dT + \sum_{i=1}^K \left[ \frac{\partial(nG)}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_j} dn_i$$

\* حال متانسیمیایی خود را بصورت زیر تعریف می‌کنیم:

$$\mu_i = \left[ \frac{\partial(nG)}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_j} \quad j \neq i$$

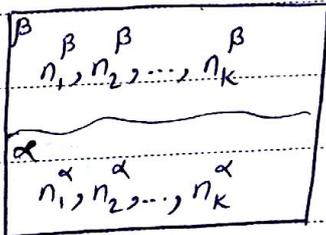
$$\Rightarrow d(nG) = (nV)dp - (nS)dT + \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i$$

\* همچنین سایر حالات متانسیمیایی خود را (با توجه به معیارهای مختلف) بصورت زیر تعریف می‌کنیم:

$$\mu_i = \left[ \frac{\partial(nU)}{\partial n_i} \right]_{nS,nV,n_j} \quad j \neq i$$

$$\mu_i = \left[ \frac{\partial(nH)}{\partial n_i} \right]_{nS,P,n_j} \quad j \neq i$$

\* حال سیستم دو فاز را در نظر بگیرید:



در این حالت، ترتیب آرایش را برای هر فاز جداگانه می‌نویسیم:

$$\alpha: d(nG)^\alpha = (nV)^\alpha dp - (nS)^\alpha dT + \sum_i \mu_i^\alpha dn_i \quad (1)$$

$$\beta: d(nG)^\beta = (nV)^\beta dp - (nS)^\beta dT + \sum_i \mu_i^\beta dn_i \quad (2)$$

$$nV = (nV)^\alpha + (nV)^\beta$$

$$nS = (nS)^\alpha + (nS)^\beta$$

$$nG = (nG)^\alpha + (nG)^\beta$$

$$d(nG) = d(nG)^\alpha + d(nG)^\beta$$

$$\stackrel{(1)+(2)}{\Rightarrow} d(nG)_{T,P} = (nV)_{Const. P} dp - (nS)_{Const. T} dT + \sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \sum_i \mu_i^\beta dn_i^\beta$$

در حالت تعادل:

$$\sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \sum_i \mu_i^\beta dn_i^\beta = 0, \quad dn_i^\alpha = -dn_i^\beta$$

$$\rightarrow \sum (\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta) dn_i^\alpha = 0 \Rightarrow \mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad i = 1, \dots, k$$

حال به دنبال مدلی هستیم که بتوانیم شرایط تعادل را بر  $T, P$  و ترکیب هر فاز ربط داده و چهار آن را بنویسیم

سه مورد از مدل برای این کار است که فاز ما را از آنجا که در نظر داریم، فاز ما را مدل ایده‌آل فرض می‌کنیم

$$1. \text{ Vapor phase: ideal gas} \rightarrow \mu_i^{ig} = \left[ \frac{\partial (nG^{ig})}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_{j \neq i}}$$

نمایان برای این تعادل سه مورد خود را می‌توانیم بیاوریم برای  $nG$

$$2. \text{ liquid phase: ideal solution (id.)}$$

# The ideal gas mixture:

$$P = \frac{nRT}{V} \rightarrow P_k = \frac{n_k RT}{V} \quad \text{مساحت خردی K}$$

$$\frac{P_k}{P} = \frac{n_k}{n} = y_k \rightarrow P_k = y_k P$$

$$\sum P_k = \sum y_k P = P \sum y_k = P \quad (1)$$

از این بین از عبارات زیر استفاده می‌کنیم:

$M$  = خصوصیات مخلوط

$M_i$  = خصوصیات خردی خاص

$M_i^{ig}$  = خصوصیات خردی در صورت گاز ایده آل

$M_i^{ig}$  = خصوصیات خردی خاص در صورت گاز ایده آل

\* قضیه لیندین را بصورت زیر بیان می‌کنیم:

$$nM^{ig}(T,P) = \sum n_k M_k^{ig}(T,P_k) \quad (2)$$

$$\div n \rightarrow M^{ig}(T,P) = \sum y_k M_k^{ig}(T,P_k) \quad (3)$$

$$nG^{ig} = ?$$

$$G = H - TS \rightarrow nG^{ig} = nH^{ig} - T(nS^{ig})$$

$$H^{ig} = ?$$

$$S^{ig} = ?$$

$$\leftarrow \text{ما بین } nG^{ig}$$

1)  $H^{ig}$ :

در رابطه (3) به جای  $M$  همان  $H$  را در نظر می‌گیریم:

$$H^{ig}(T,P) = \sum y_k H_k^{ig}(T,P_k) \quad (4)$$

برای گاز ایده آل  $H$  فقط تابع از حالت و مسیر به سادگی ندارد!

$$H^ig(T, P) = \sum y_k H_k^ig(T, P) \rightarrow \boxed{H^ig = \sum y_k H_k^ig} \quad (5)$$

مبارین

2)  $S^ig$ :

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

\* رابطه های اساسی

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{C_p}{T} \\ \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \end{cases} \Rightarrow \boxed{dS = \frac{C_p}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP}$$

for ideal gas:  $\bar{V} = \frac{RT}{P} \rightarrow \boxed{dS = \frac{C_p}{T} dT - \frac{R}{P} dP} \quad (6)$

$S^ig(T, P) = \sum y_k S_k^ig(T, P_k) \quad (7)$  در رابطه (3) هر جایی که M در آن است در نظر بگیرید

integrating (6) at constant T between  $P_k$  and P:

$$S_k^ig(T, P) - S_k^ig(T, P_k) = -R \ln \frac{P}{P_k} = -R \ln \frac{P}{y_k P}$$

$$\rightarrow S_k^ig(T, P_k) = S_k^ig(T, P) - R \ln y_k$$

(7) را جایگزین کنید

$$S^ig(T, P) = \sum y_k S_k^ig(T, P) - R \sum y_k \ln y_k$$

$$\rightarrow \boxed{S^ig = \sum y_k S_k^ig - R \sum y_k \ln y_k} \quad (8)$$

هر کجایی است روابط (5), (8) را در رابطه  $G^ig = H^ig - TS^ig$  جایگزین کنید

$$G^ig = \sum_K y_k H_k^ig - T \sum_K y_k S_k^ig + RT \sum_K y_k \ln y_k = \sum y_k (H_k^ig - TS_k^ig) + RT \sum y_k \ln y_k$$

$$G^{ig} = \sum y_k G_k^{ig} + RT \sum y_k \ln y_k$$

$$(9) \rightarrow nG^{ig} = n \sum y_k G_k^{ig} + nRT \sum y_k \ln y_k$$

$$\mu_i^{ig} = \left[ \frac{\partial (nG^{ig})}{\partial n_i} \right]_{T, P, n_j, j \neq i}$$

$$\rightarrow nG^{ig} = \sum n_k G_k^{ig} + RT \sum n_k \ln \frac{n_k}{n}$$

$$= \sum n_k G_k^{ig} + RT \sum n_k \ln n_k - RT \sum n_k \ln n$$

$$= \sum n_k G_k^{ig} + RT \sum n_k \ln n_k - nRT \ln n$$

$$= n_i G_i^{ig} + \sum_{j \neq i} n_j G_j^{ig} + RT n_i \ln n_i + RT \sum_{j \neq i} n_j \ln n_j - nRT \ln n$$

از جمله نسبت به  $n_i$  مشتق

$$\rightarrow \left[ \frac{\partial (nG^{ig})}{\partial n_i} \right]_{T, P, n_j, j \neq i} = G_i^{ig} + RT \left[ n_i \frac{d \ln n_i}{d n_i} + \ln n_i \right] - RT \left[ n \frac{d \ln n}{d n_i} + \ln n \frac{d n}{d n_i} \right]$$

$$* \frac{d \ln n_i}{d n_i} = \frac{1}{n_i} \rightarrow n_i \frac{d \ln n_i}{d n_i} = 1$$

$$* n = n_i + \sum_{j \neq i} n_j \rightarrow \frac{d n}{d n_i} = 1$$

$$* \frac{d \ln n}{d n_i} = \frac{d \ln n}{d n} = \frac{1}{n} \rightarrow n \frac{d \ln n}{d n} = 1$$

$$\rightarrow \mu_i^{ig} = G_i^{ig} + RT [1 + \ln n_i] - RT [1 + \ln n]$$

$$\rightarrow \mu_i^{ig} = G_i^{ig} + RT \ln \frac{n_i}{n}$$

$$\rightarrow \mu_i^{ig} = G_i^{ig} + RT \ln y_i \quad (10)$$

جمع بندی :

ig

$$H^{ig} = \sum y_k H_k^{ig}$$

$$S^{ig} = \sum y_k S_k^{ig} - R \sum y_k \ln y_k$$

$$G^{ig} = \sum y_k G_k^{ig} + RT \sum y_k \ln y_k$$

$$* \mu_i^{ig} = G_i^{ig} + RT \ln y_i$$

حال به بررسی روابط مربوط به محلول ایده‌آل می‌پردازیم (این روابط سبب روابط مربوط به گاز ایده‌آل هستند).

محلول ایده‌آل، محلولی است که خصوصیات اجزای آن در حالت محلول مانند خصوصیات اجزای خالص است (بنابراین محلول حاکم ایده‌آل هستند که اجزای آن ساختار تئوریک ماده را داشته باشند مثل  $n-C_7$  و  $n-C_8$  و  $n-C_{10}$ ).

id

$$V^{id} = \sum x_i V_i$$

$$H^{id} = \sum x_i H_i$$

$$S^{id} = \sum x_i S_i - R \sum x_i \ln x_i$$

$$G^{id} = \sum x_i G_i + RT \sum x_i \ln x_i$$

$$* \mu_i^{id} = G_i + RT \ln x_i$$

$$\mu_i^v = \mu_i^l \quad i=1, \dots, N$$

مردانیم و در حالت تعادل داریم:

که فاز بخار را بصورت گاز ایده‌آل و فاز مایع را بصورت محلول ایده‌آل در نظر می‌گیریم بنابراین:

$$\begin{cases} \mu_i^{ig} = G_i^{ig} + RT \ln y_i \\ \mu_i^{il} = G_i^{il} + RT \ln x_i \end{cases}$$

$$\rightarrow RT \ln \frac{y_i}{x_i} = G_i^{il} - G_i^{ig} \quad i=1, \dots, N \quad (1)$$

$$\text{where } G_i^l = G_i^l(T, P) \quad , \quad G_i^g = G_i^g(T, P)$$

$$G_i^{ig}(T, P)$$

حل به روش آنتالپی استاندارد

$$dG = -SdT + Vdp \Rightarrow dG_i^{ig} = -S_i^{ig}dT + V_i^{ig}dp$$

$$\rightarrow dG_i^{ig} = -S_i^{ig}dT + \frac{RT}{P}dp$$

در حالت استاندارد بین  $P_i^{sat}$  و  $P$  از رابطه فوق سوال می‌کنیم.

$$G_i^{ig}(T, P) - G_i^{ig}(T, P_i^{sat}) = RT \ln \frac{P}{P_i^{sat}}$$

$$G_i^{ig}(T, P) = G_i^{ig}(T, P_i^{sat}) - RT \ln \frac{P_i^{sat}}{P} \quad (2)$$

همین کار را برای سایر اجزا هم می‌کنیم، داریم:

$$G_i^l(T, P) = G_i^l(T, P_i^{sat}) \quad (3)$$

حاصلی (2) و (3) را در (1) قرار می‌دهیم:

$$RT \ln \frac{y_i}{x_i} = RT \ln \left( \frac{P_i^{sat}}{P} \right) + G_i^l(T, P_i^{sat}) - G_i^{ig}(T, P_i^{sat}) \quad (4)$$

در حالت استاندارد حضور داریم و می‌توانیم بنویسیم:

$$G_i^l(T, P_i^{sat}) = G_i^{ig}(T, P_i^{sat}) \quad (5)$$

$$RT \ln \frac{y_i}{x_i} = RT \ln \frac{P_i^{sat}}{P} \quad (6)$$

در حالت استاندارد حضور داریم و می‌توانیم بنویسیم:

$$y_i P = x_i P_i^{sat} \quad i=1, \dots, N$$

Antoine

$$\ln P_i^{sat} = A_i - \frac{B_i}{t + C_i}$$

[kPa]                      (°C)

Calculation	known	unknown
Bubble P	$T, x_i$	$P, y_i$
Dew P	$T, y_i$	$P, x_i$
Bubble T	$P, x_i$	$T, y_i$
Dew T	$P, y_i$	$T, x_i$

مثال: سستم ٣ جزیه در موجودات

	A	B	C
1) Benzene	13.8858	2788.51	220.79
2) Toluene	13.9987	3096.52	219.48
3) Ethyl benzene	14.0045	3279.47	213.20

a) Bubble pressure:

$t = 110^\circ\text{C}$   
 $x_1 = 0.22$   
 $x_2 = 0.37$   
 $x_3 = 0.41$

$\left. \begin{array}{l} x_1 = 0.22 \\ x_2 = 0.37 \\ x_3 = 0.41 \end{array} \right\} \rightarrow P = ?$   
 $y_k = ?$

$$y_k P = x_k P_k^{sat} \quad k=1,2,3 \rightarrow \sum y_k P = \sum x_k P_k^{sat} \rightarrow P = \sum x_k P_k^{sat} = \checkmark$$

$$y_k = \frac{x_k P_k^{sat}}{P} = \checkmark$$

Comp.	$x_k$	calculate $P_k^{sat}$	$x_k P_k^{sat}$	$y_k$
1	$x_1$	$P_1^{sat}$	$x_1 P_1^{sat}$	$x_1 P_1^{sat} / P$
2	$x_2$	$P_2^{sat}$	$x_2 P_2^{sat}$	$x_2 P_2^{sat} / P$
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
N	$x_N$	$P_N^{sat}$	$x_N P_N^{sat}$	$x_N P_N^{sat} / P$
$\Sigma$	1.000		$P = \sum x_k P_k^{sat}$	1.000

Comp.	$x_k$	$P_k^{sat}$ (kPa)	$x_k P_k^{sat}$	$y_k = \frac{x_k P_k^{sat}}{\sum x_k P_k^{sat}}$
1	0.22	234.15	51.51	0.478
2	0.37	99.53	36.83	0.342
3	0.41	47.53	19.41	0.180
			$P = 107.75$ kPa	1.000

b) Dew pressure:

$t = 105^\circ C$

$y_1 = 0.45$   
 $y_2 = 0.32$   
 $y_3 = 0.23$

$P = ?$   
 $x_k = ?$

$y_k P = x_k P_k^{sat} \quad k=1,2,3 \rightarrow P_k^{sat} = \checkmark$

$x_k = \frac{y_k P}{P_k^{sat}} \rightarrow \sum x_k = \sum \frac{y_k P}{P_k^{sat}} \rightarrow 1 = P \sum \frac{y_k}{P_k^{sat}} \rightarrow P = \frac{1}{\sum \frac{y_k}{P_k^{sat}}} = \checkmark$

$\rightarrow x_k = \frac{y_k P}{P_k^{sat}} = \checkmark$

Comp.	$y_k$	calculate $P_k^{sat}$	$y_k / P_k^{sat}$	$x_k = \frac{y_k P}{P_k^{sat} \sum \frac{y_k}{P_k^{sat}}}$
1	$y_1$	$P_1^{sat}$	$y_1 / P_1^{sat}$	$y_1 P / P_1^{sat}$
2	$y_2$	$P_2^{sat}$	$y_2 / P_2^{sat}$	$y_2 P / P_2^{sat}$
:	:	:	:	:
N	$y_N$	$P_N^{sat}$	$y_N / P_N^{sat}$	$y_N P / P_N^{sat}$
	1.000		$\sum \frac{y_k}{P_k^{sat}}$	1.000

Comp.	$y_k$	$P_k^{sat}$ (kPa)	$y_k / P_k^{sat}$	$x_k = \frac{y_k P}{P_k^{sat}}$
1	0.45	205.73	$2.187 \times 10^{-3}$	0.189
2	0.32	86.11	$3.716 \times 10^{-3}$	0.320
3	0.23	40.37	$5.697 \times 10^{-3}$	0.491
			$1.160 \times 10^{-2}$	1.000

$P = 86.21$  kPa

- Rault's law {
1. vapor phase : ig
  2. liquid phase : id
  3. poynting factor = 1

✓ با داری ✓

$$y_i P = x_i P_i^{\text{sat}} \quad i=1, \dots, N$$

$$P_i^{\text{sat}} \xrightarrow{\text{Antoine}} \ln P_i^{\text{sat}} = A_i - \frac{B_i}{C_i + t} \rightarrow [^{\circ}\text{C}]$$

[kpa]

ادامک شال مصل:

6. C) bubble T,

$$\left. \begin{array}{l} P = 90 \text{ kpa} \\ x_1 = 0.47 \\ x_2 = 0.18 \\ x_3 = 0.35 \end{array} \right\} \begin{array}{l} T = ? \\ y_k = ? \end{array}$$

$$y_k P = x_k P_k^{\text{sat}} \quad k=1, 2, 3$$

1. Assume a T

2. Use Antoine Eq. to calculate  $P_k^{\text{sat}}$

3. Calculate  $y_k = \frac{x_k P_k^{\text{sat}}}{P}$

4. Check  $\sum y_k = 1$

↓ YES  
DONE!

NO

$$y_k P = x_k P_k^{sat} \rightarrow P \sum y_k = \sum x_k P_k^{sat} \rightarrow P = \sum x_k P_k^{sat} \quad (I)$$

\* select a key component i (یکبار اجزای را بر روی یک انتخاب کنیم و آن را کلیدی بگوییم)

$$P = P_i^{sat} \sum x_k \frac{P_k^{sat}}{P_i^{sat}}$$

\*  $\alpha_{ki}$  = Relative Volatility (فرارپذیری نسبی)  $\rightarrow \alpha_{ki} = \frac{P_k^{sat}}{P_i^{sat}}$  if  $\alpha_{ki} > 1$  جزئی فرارپذیرتر است

$$P_i^{sat} = \frac{P}{\sum x_k \alpha_{ki}} \quad (II)$$

$$\ln P_k^{sat} = A_k - \frac{B_k}{t + C_k} \rightarrow \ln \alpha_{ki} = A_k - A_i - \frac{B_k}{t + C_k} + \frac{B_i}{t + C_i} \quad (III)$$

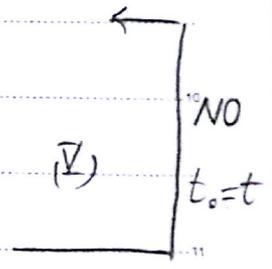
ب) در صورتی که:

$$t_0 = \sum x_k t_k^{sat}, \quad t_k^{sat} = \frac{B_k}{A_k - \ln P} - C_k \quad (IV)$$

(در صورتی که P از آنجا که در دسترس است)

جزئی که در دسترس است

1. use (IV) to get a starting guess for  $t, t_0$ .
2. pick a "key" component  $i$ .
3. use (III) to obtain  $\alpha_{ki} \quad k=1, \dots, N, \quad \alpha_{ii}=1$ .
4. use (II) to obtain  $P_i^{sat} = \frac{P}{\sum x_k \alpha_{ki}}$ .
5. use  $P_i^{sat}$  to recalculate  $t_i = \frac{B_i}{A_i - \ln P_i^{sat}} - C_i \quad (V)$ .
6. check if  $t = t_0$ .



YES ↓  
 $y_k = x_k P_k^{sat} / P$

\* Given:  $P = 90 \text{ kPa}$

$x_1 = 0.47$

$x_2 = 0.18$

$x_3 = 0.35$

①  $t_i^{\text{sat}} = \frac{B_i}{A_i - \ln P} - C_i$

$t_1^{\text{sat}} = 76.30^\circ\text{C}$

$t_2^{\text{sat}} = 106.51^\circ\text{C}$

$t_3^{\text{sat}} = 131.84^\circ\text{C}$

\* Weighted average:  $t_o = \sum_k x_k t_k^{\text{sat}} = 101.12^\circ\text{C}$

② pick key component: Comp. 1

t	101.12	92.73	94.27	92.99
$\alpha_{11}$	1	1		
$\alpha_{21}$	0.4136	0.2896		
$\alpha_{31}$	0.1916	0.1814		
$x_1 \alpha_{11}$	0.47	0.47		
$x_2 \alpha_{21}$	0.0744	0.0521		
$x_3 \alpha_{31}$	0.0671	0.0635		
$\sum x_k \alpha_{k1}$	0.6115	0.5856		
$P_i^{\text{sat}} = \frac{P=90 \text{ kPa}}{\sum x_k \alpha_{k1}}$	147.18	153.69	148.27	148.49
t (using IV)	92.73	94.27	92.99	93.04 °C ✓

at  $93.04^\circ\text{C}$ :

Comp.	$P_k^{\text{sat}}$	$x_k$	$y_k = \frac{x_k P_k^{\text{sat}}}{P}$
1	148.47	0.47	0.775
2	59.77	0.18	0.120
3	27.00	0.35	0.105
			1.000

d) Dew T,

$$P = 95 \text{ kPa}$$

$$y_1 = 0.52$$

$$y_2 = 0.28$$

$$y_3 = 0.20$$

$$T = ?$$

$$x_k = ?$$

$$y_k P = x_k P_k^{\text{sat}} \quad k=1,2,3$$

1. Assume T

2. use Antoine to obtain  $P_k^{\text{sat}}$

$$3. x_k = y_k P / P_k^{\text{sat}}$$

4. check  $\sum x_k = 1$  NO

YES  
↓  
DONE!

Comp.	$y_k$	initial guess $T = 100^\circ\text{C}$		$T = 110^\circ\text{C}$		$T = 105^\circ\text{C}$	
		$P_k^{\text{sat}}$	$x_k = y_k P / P_k^{\text{sat}}$	$P_k^{\text{sat}}$	$x_k$	$P_k^{\text{sat}}$	$x_k$
1	0.52	180.04	0.2744	234.15	0.2110	205.73	0.2401
2	0.28	74.17	0.3586	99.53	0.2672	86.11	0.3089
3	0.20	34.25	0.5547	47.35	0.4012	40.37	0.4706
			1.1877		0.8794		1.0196

$\sigma_k \rightarrow T = 105.65 \rightarrow \sum x_k = 1.000 \checkmark$

برای نوشتن برنامه در MATLAB

$$y_k P = x_k P_k^{sat} \rightarrow x_k = \frac{y_k P}{P_k^{sat}}$$

$$\sum x_k = P \sum \frac{y_k}{P_k^{sat}} = 1 \rightarrow P \sum y_k \frac{P_i^{sat}}{P_k^{sat}} = P_i^{sat}$$

$$\alpha_{ki} = \frac{P_k^{sat}}{P_i^{sat}}$$

$$\Rightarrow P_i^{sat} = P \sum \frac{y_k}{\alpha_{ki}}$$

$$1. t_0 = \sum_k y_k t_k^{sat}; \quad t_k^{sat} = \frac{B_k}{A_k - \ln P} - C_k$$

2. pick a key component i:

$$3. \text{obtain } \alpha_{ki} : \ln \alpha_{ki} = A_k - A_i - \frac{B_k}{t_0 + C_k} + \frac{B_i}{t_0 + C_i}$$

$$4. \text{obtain } P_i^{sat} = P \sum \frac{y_k}{\alpha_{ki}}$$

$$5. \text{Recalculate } t; \quad t = \frac{B_i}{A_i - \ln P_i^{sat}} - C_i$$

6. check  $|t - t_0| < 0.01$

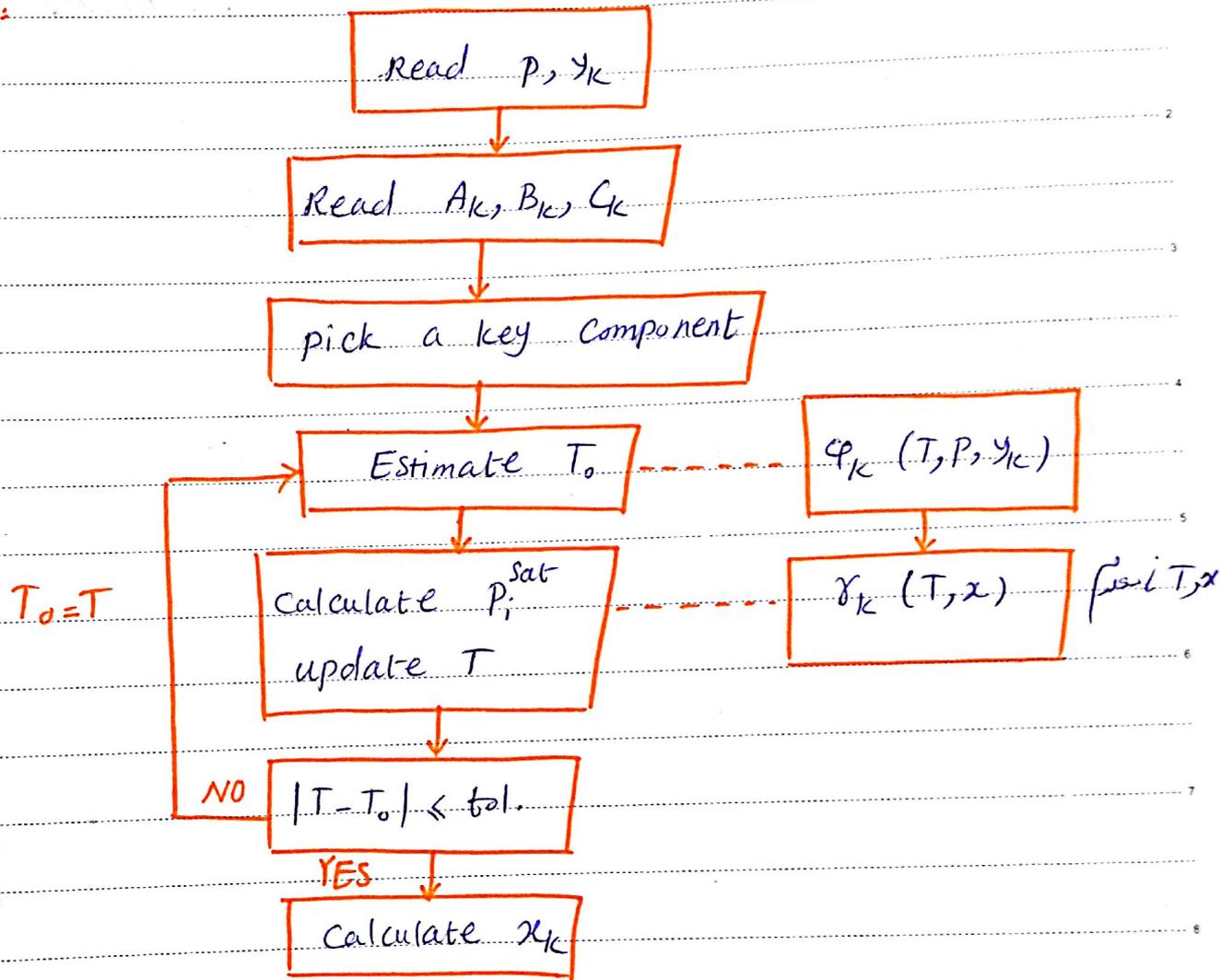
NO

$t_0 = t$

YES

DONE!  $\rightarrow$  calculate  $P_k^{sat} \rightarrow$  calculate  $x_k = \frac{y_k P}{P_k^{sat}}$

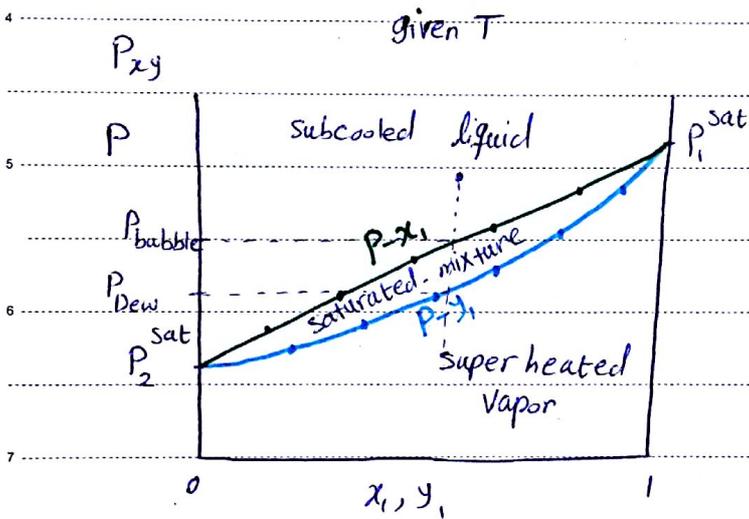
Dew T :



$$y_i P = x_i P_i^{sat} \quad i=1, \dots, n$$

$$\ln P_i^{sat} = A_i - \frac{B_i}{C_i + t}$$

→ Binary systems:  $x_1 + x_2 = 1$   
 $y_1 + y_2 = 1$



$$y_k P = x_k P_k^{sat} \quad k=1, 2$$

$$P = y_1 P + y_2 P$$

$$= x_1 P_1^{sat} + x_2 P_2^{sat}$$

$$= x_1 P_1^{sat} + (1 - x_1) P_2^{sat}$$

$$\Rightarrow P = P_2^{sat} + x_1 (P_1^{sat} - P_2^{sat})$$

\*  $x_1, y_1$  جرد 1 فرایند است

$$x_1 = \frac{P - P_2^{sat}}{P_1^{sat} - P_2^{sat}} \quad (1)$$

$$y_1 = \frac{x_1 P_1^{sat}}{P} \quad (2)$$

1. pick a p between  $P_1^{sat}, P_2^{sat}$

2. Calculate  $x_1, y_1$  using (1), (2)

Bubble pressure:

$$\left. \begin{array}{l} T = \checkmark \\ x_1 = \checkmark \end{array} \right\} \rightarrow \begin{array}{l} P = ? \\ y_1 = ? \end{array} \quad \text{given } T \rightarrow P_1^{sat} = \checkmark, P_2^{sat} = \checkmark$$

$$x_1 = \frac{P - P_2^{sat}}{P_1^{sat} - P_2^{sat}} \rightarrow P = P_2^{sat} + x_1 (P_1^{sat} - P_2^{sat}) = \checkmark \Rightarrow y_1 = \frac{x_1 P_1^{sat}}{P} = \checkmark$$

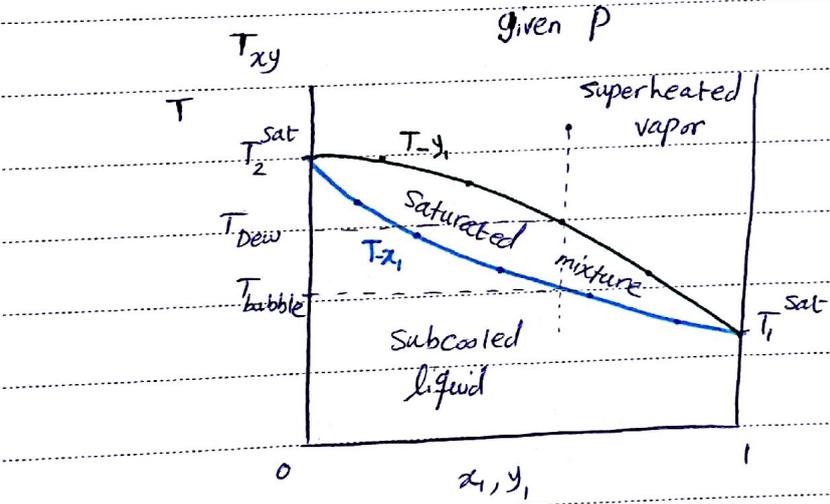
Dew pressure:

$T = \checkmark \quad \left. \begin{array}{l} \rightarrow P = ? \\ y_1 = \checkmark \end{array} \right\} \quad x_1 = ?$ 

 given  $T \rightarrow P_1^{sat} = \checkmark, P_2^{sat} = \checkmark$

$$P = \frac{x_1 P_1^{sat}}{y_1} = \frac{x_2 P_2^{sat}}{y_2} = \frac{(1-x_1) P_2^{sat}}{y_2} \rightarrow \frac{x_1}{1-x_1} = \frac{P_2^{sat} y_1}{P_1^{sat} y_2}$$

$$\rightarrow x_1 = \frac{P_2^{sat} y_1 / P_1^{sat} y_2}{1 + \frac{P_2^{sat} y_1}{P_1^{sat} y_2}} = \checkmark, \quad P = \frac{x_1 P_1^{sat}}{y_1} = \checkmark$$



1. pick a T between  $T_1^{sat}, T_2^{sat}$
2. Calculate  $P_1^{sat}, P_2^{sat}$

$$x_1 = \frac{P - P_2^{sat}}{P_1^{sat} - P_2^{sat}}, \quad y_1 = \frac{x_1 P_1^{sat}}{P}$$

Bubble Temperature:

$P = \checkmark \quad \left. \begin{array}{l} \rightarrow T = ? \\ x_1 = \checkmark \end{array} \right\} \quad y_1 = ?$

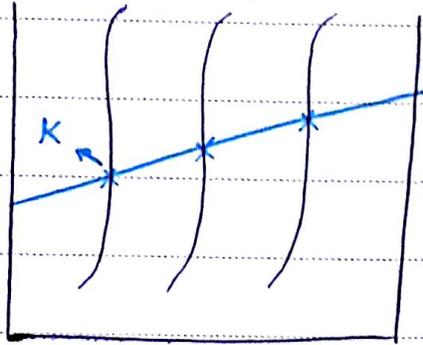
$$P = \frac{x_1 P_1^{sat}}{y_1} = \frac{x_2 P_2^{sat}}{y_2} = \frac{x_2 P_2^{sat}}{1-y_1} \rightarrow \frac{y_1}{1-y_1} = \frac{x_1 P_1^{sat}}{x_2 P_2^{sat}} = \frac{x_1}{x_2} \alpha_{12}^{\checkmark} \rightarrow y_1 = \frac{\frac{x_1}{x_2} \alpha_{12}}{1 + \frac{x_1}{x_2} \alpha_{12}}$$

check:  $P = \frac{x_1 P_1^{sat}}{y_1}$

PAPCO



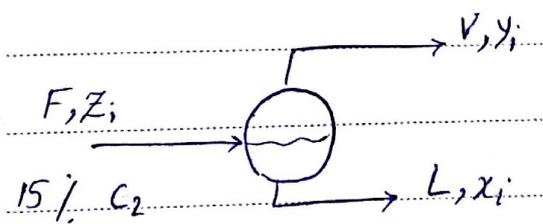
P (psi)    n-C<sub>4</sub>    n-C<sub>3</sub>    n-C<sub>2</sub>    T (°F)



... ..  $K_i$  ... ..

$$x_i = \frac{y_i}{K_i} \rightarrow Z_i = \frac{y_i}{K_i} (1-V) + y_i V$$

$$y_i = \frac{Z_i K_i}{(1-V) + K_i V} = \frac{Z_i K_i}{1 + V(K_i - 1)} \rightarrow \sum y_i = 1 = \sum \frac{Z_i K_i}{1 + V(K_i - 1)}$$



15% C<sub>2</sub>  
20% C<sub>3</sub>  
60% i-C<sub>4</sub>  
L = 0.75  
V = 0.25  
P = ?

5% n-C<sub>4</sub>  
80 °F  
100 psi, 80 °F

1. select a P
2. obtain K<sub>i</sub>
3.  $y_i = \frac{Z_i K_i}{1 + V(K_i - 1)}$
4. check if  $\sum y_i = 1$

Comp.	Z <sub>i</sub>	K <sub>i</sub>	$y_i = \frac{Z_i K_i}{1 + V(K_i - 1)}$
C <sub>2</sub>	0.15	4.5	0.3600
C <sub>3</sub>	0.2	1.47	0.2631
i-C <sub>4</sub>	0.6	0.6	0.4000
n-C <sub>4</sub>	0.05	0.42	0.0246
			$\sum y_i = 1.0477$

Comp.	$Z_i$	$K_i$	$y_i$
$C_2$	0.15	4.2	0.3500
$C_3$	0.2	1.35	0.2483
$i-C_4$	0.6	0.55	0.3718
$n-C_4$	0.05	0.38	0.0225
			$\sum y_i = 0.9926$

$\Rightarrow$  چون  $P = 1$

\* برای سمان دلائل انحراف نیاز داریم از گاز ایده‌آل از ضریب فعالیت استفاده کنیم. برای سمان دلائل انحراف فاز مایع از

مجموع ایده‌آل ضریب فعالیت را بکار می‌بریم

6  $\varphi_i = f(T, P) =$  فعالیت ایده‌آل در حالت  $i$  خالص

7  $\varphi_i = f(T, P, y_i) =$  ضریب فعالیت در مخلوط

8  $\hat{\varphi}_i = f(T, P, y_i) =$  ضریب فعالیت ایده‌آل در مخلوط

مقادیر ضریب فعالیت را می‌توان با استفاده از چهار روش مختلف مناسب به دست آورد

✓ خصوصیت خردی

9  $\mu_i = \left[ \frac{\partial(nG)}{\partial n_i} \right]_{T, P, n_j, j \neq i}$

خصوصیت خردی بیانگر خصوصیت ایده‌آل در مخلوط است

10 تعریف خصوصیت خردی:  $\bar{M}_i = \left[ \frac{\partial(nM)}{\partial n_i} \right]_{T, P, n_j, j \neq i}$  (1)

11  $nM = M(T, P, n_1, n_2, \dots)$

12  $d(nM) = \left[ \frac{\partial(nM)}{\partial P} \right]_{T, n} dP + \left[ \frac{\partial(nM)}{\partial T} \right]_{P, n} dT + \sum_{i=1}^N \left[ \frac{\partial(nM)}{\partial n_i} \right]_{T, P, n_j, j \neq i} dn_i$

\* اگر خصوصیت خردی را داشته باشیم، بنابراین سرمدی اجزا، در این خصوصیت مخلوط را بصورت زیر می‌نویسیم:

$$M = \sum x_i \bar{M}_i$$

\* در مورد مخلوطها اینها را بصورت خردی در خصوصیت خرد حاصل می‌کنند

$$\text{میزانیم: } \left[ \frac{\partial(nM)}{\partial P} \right]_{T,n} = n \left( \frac{\partial M}{\partial P} \right)_{T,x}$$

$$\left[ \frac{\partial(nM)}{\partial T} \right]_{P,n} = n \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_{P,x}$$

$$\left[ \frac{\partial(nM)}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_j} = \bar{M}_i \quad j \neq i$$

$$\Rightarrow d(nM) = n \left( \frac{\partial M}{\partial P} \right)_{T,x} dp + n \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_{P,x} dT + \sum \bar{M}_i dn_i \quad (2)$$

$$d(nM) = n dM + M dn \quad (3)$$

$$n_i = x_i n \rightarrow dn_i = x_i dn + n dx_i \quad (4)$$

$$\xrightarrow{\text{با (2) و (3) و (4) جایگزینی}} n dM + M dn = n \left( \frac{\partial M}{\partial P} \right)_{T,x} dp + n \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_{P,x} dT + \sum \bar{M}_i (x_i dn_i + n dx_i)$$

$$\rightarrow \left[ dM - \left( \frac{\partial M}{\partial P} \right)_{T,x} dp - \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_{P,x} dT - \sum \bar{M}_i dx_i \right] n + \left[ M - \sum x_i \bar{M}_i \right] dn = 0$$

از اینجا  $dn$  و  $dx_i$  می‌توانیم در برابر شوند و چهارم مختلف داشته باشند، شرط فوق زمانی برقرار است که حاصل

صورتها صفر باشد.

$$M = \sum x_i \bar{M}_i$$

$$nM = \sum n_i \bar{M}_i$$

$$1. dM = \left(\frac{\partial M}{\partial P}\right)_{T,x} dp + \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{P,x} dT + \sum \bar{M}_i dx_i \quad (5)$$

$$2. M = \sum x_i \bar{M}_i \rightarrow dM = \sum x_i d\bar{M}_i + \sum \bar{M}_i dx_i$$

$$3. \xrightarrow{\text{حاصل شود}} \left(\frac{\partial M}{\partial P}\right)_{T,x} dp + \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{P,x} dT - \sum x_i d\bar{M}_i = 0 \quad \text{"Gibbs-Duhem"}$$

$$4. \text{at constant } T, P: \sum x_i d\bar{M}_i = 0$$

$$* y_i P = x_i P_i^{\text{sat}} \quad \text{"میزان اصلاح شده را باید"}$$

$$6. dG = Vdp - SdT$$

$$\text{Constant } T: dG = Vdp$$

$$7. \text{ideal Gas: } V^{ig} = \frac{RT}{P} \rightarrow dG^{ig} = \frac{RT}{P} dp = RT d \ln p \quad (1)$$

$$8. \text{real fluid: } dG = RT d \ln f \quad (2)$$

↪ معیار از مسار متحرک (نویسنده)

$$9. \xrightarrow{(2) - (1)} d(G - G^{ig}) = RT d \ln f - RT d \ln p \rightarrow d(G - G^{ig}) = RT d \ln \frac{f}{p}$$

$$* \text{عوض: } \varphi \equiv \frac{f}{p}, \quad \text{مراعات: } G - G^{ig} = G^R$$

$$11. \Rightarrow dG^R = RT d \ln \varphi \quad (3) \xrightarrow[\text{Const. } T]{\text{انتگرال}} G^R = RT \ln \varphi + C(T)$$

$$12. \lim_{P \rightarrow 0} \frac{f}{p} = 1 \rightarrow \frac{f^{ig}}{p} = 1 \rightarrow f^{ig} = p \rightarrow \varphi^{ig} = 1 \rightarrow C(T) = 0$$

$$13. \boxed{G^R = RT \ln \varphi} \quad , \quad \boxed{G_i^R = RT \ln \varphi_i}$$

$$G^R = G - G^{ig}, \quad G = H - TS \Rightarrow G^R = H^R - TS^R$$

با استفاده از معادله حالت

$$\begin{cases} \frac{h^R}{RT_c} = \frac{h^0}{RT_c} + w \frac{h^1}{RT_c} \\ \frac{s^R}{R} = \frac{s^0}{R} + w \frac{s^1}{R} \end{cases} \rightarrow \frac{h^1}{RT_c}, \frac{h^0}{RT_c}, \frac{s^1}{R}, \frac{s^0}{R}$$

مقدار آن ها در جدول موجود است.

فرض کنیم

$$\ln \varphi = \ln \varphi^0 + w \ln \varphi^1 \rightarrow \ln \varphi^1, \ln \varphi^0$$

$F(T, P, P_i) \quad F(T, P_i)$

### Fugacity and fugacity coefficient of component i in mixture

$$\mu_i^{ig} = G_i^{ig} + RT \ln y_i \quad (1)$$

$$\mu_i^{ig} = \left[ \frac{\partial (nG^{ig})}{\partial n_i} \right]_{T, P, n_j} = \bar{G}_i^{ig} \Rightarrow \mu_i^{ig} = \bar{G}_i^{ig}$$

$$\xrightarrow{(1)} \bar{G}_i^{ig} = G_i^{ig} + RT \ln y_i$$

at constant T:  $d\bar{G}_i^{ig} = dG_i^{ig} + RT d \ln y_i$  (2),  $dG_i^{ig} = RT d \ln p$  (3)

$$(2), (3) \rightarrow d\bar{G}_i^{ig} = RT (d \ln p + d \ln y_i) \rightarrow \boxed{d\bar{G}_i^{ig} = RT d \ln y_i P}$$

for real gas:  $\boxed{d\bar{G}_i = RT d \ln \hat{f}_i}$  نویسه های فوقی را در نظر بگیرید

$$\mu_i = \bar{G}_i \rightarrow d\mu_i = RT d \ln \hat{f}_i \rightarrow \mu_i = RT \ln \hat{f}_i + \theta_i(T)$$

در حالت ایده آل:  $\mu_i^v = \mu_i^l \rightarrow RT \ln \hat{f}_i^v + \theta_i(T) = RT \ln \hat{f}_i^l + \theta_i(T) \rightarrow \boxed{\hat{f}_i^v = \hat{f}_i^l}$

$d\bar{G}_i = RT d \ln \hat{f}_i$  (1) }  $\rightarrow$  دایع مرتباً نسبت فوق‌استه دمای از مساحتی واقع است.

$d\bar{G}_i^{ig} = RT d \ln y_i P$  (2)

$\Rightarrow d(\bar{G}_i - \bar{G}_i^{ig}) = RT d \ln \frac{\hat{f}_i}{y_i P}$  ,  $\hat{\phi}_i = \frac{\hat{f}_i}{y_i P}$

$\rightarrow d(\bar{G}_i - \bar{G}_i^{ig}) = RT d \ln \hat{\phi}_i$

$G^R = G - G^{ig} \rightarrow nG^R = nG - nG^{ig}$

$\rightarrow \left[ \frac{\partial(nG^R)}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_j, j \neq i} = \left[ \frac{\partial(nG)}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_j, j \neq i} - \left[ \frac{\partial(nG^{ig})}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_j, j \neq i} \rightarrow \bar{G}_i^R = \bar{G}_i - \bar{G}_i^{ig}$

$\rightarrow d\bar{G}_i^R = RT d \ln \hat{\phi}_i \rightarrow \bar{G}_i^R = RT \ln \hat{\phi}_i + \beta(T) \rightarrow \ln \hat{\phi}_i = \frac{\bar{G}_i^R}{RT}$

این رابطه را می‌توان به صورت  $\ln \hat{\phi}_i = \frac{\bar{G}_i^R}{RT}$  نیز نوشت.

$\frac{G^R}{RT} = \ln \phi \rightarrow \frac{nG^R}{RT} = n \ln \phi$

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

$\rightarrow \ln \hat{\phi}_i$  نسبت به  $\ln \phi$  خصوصیت خونی است.

حال برای میسر  $\phi_i$  به عبارتی حالت (EOS) نیز داریم و برای میسر  $\phi$  به از موازن اصول

(mixing rules) استوان کنیم و برای میسر  $\hat{\phi}_i$  و  $\phi_i$  به از موازن میسر را انجام دهیم

✓  $q_i$ :  $dG_i = RT d \ln f_i$  (1)

$dG_i = V_i dp - S_i dT$   $\xrightarrow{\text{at const. } T}$   $dG_i = V_i dp$  (2)

$\stackrel{1,2}{\Rightarrow} RT d \ln f_i = V_i dp \rightarrow RT d \ln f_i - RT d \ln p = V_i dp - RT d \ln p$

Left hand side:  $RT d(\ln f_i - \ln p) = RT d \ln \frac{f_i}{p} = RT d \ln q_i$

Right hand side:  $V_i dp - RT d \ln p = V_i dp - \frac{RT}{p} dp = \left[ V_i - \frac{RT}{p} \right] dp$

$\Rightarrow \int_{q_i=1}^{q_i} RT d \ln q_i = \int_0^P \left[ V_i - \frac{RT}{p} \right] dp \rightarrow RT \ln q_i = \int_0^P \left[ V_i - \frac{RT}{p} \right] dp$  (Const. T)

$\Rightarrow \ln q_i = \int_0^P \left[ \frac{V_i}{RT} - \frac{1}{p} \right] dp$

حالت برای سیسکه حاصل استرال برابر از این معادله حالت و داده های تجربی استرال کنیم

①  $pV_i = Z_i RT$  ,  $Z = Z(T_r, P_r)$  Tables or Figures

$\ln q_i = \int_0^P (Z-1) \frac{dp}{p}$  (Const. T)

$\rightarrow \ln q_i = \int_0^{P_r} (Z-1) \frac{dP_r}{P_r}$  (Const.  $T_r$ ) ,  $Z = Z^{\circ} + \omega Z'$

$\rightarrow \ln q_i = \int_0^{P_r} (Z^{\circ}-1) \frac{dP_r}{P_r} + \omega \int_0^{P_r} Z' \frac{dP_r}{P_r} \Rightarrow$  ②  $\ln q_i = \underbrace{\ln q_i^{\circ}}_{T_r, P_r} + \omega \underbrace{\ln q_i'}_{T_r, P_r}$

این سیسکه استرال ها فرق نسبت به یک، حاصل  $\ln q^{\circ}$  و  $\ln q'$  برت برابرند و این حاصل عنوان تراجه از  $T_r, P_r$

③ EOS

peng-Robinson, 
$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2 + 2bV - b^2}$$

where 
$$\begin{cases} b = 0.0778 \frac{RT_c}{P_c} \\ a = a(T_c) \cdot \alpha(T, \omega) \\ a(T_c) = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \\ \alpha(T, \omega) = \left\{ 1 + (0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2) \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_c} \right)^{1/2} \right] \right\}^{1/2} \end{cases}$$

$$\ln \phi_i = \frac{1}{RT} \int_0^P \left[ V - \frac{RT}{P} \right] dp \quad (\text{Const. } T), \quad \text{at } p=0, V=\infty, Z=1$$

$$ZRT = pV \rightarrow RT dZ = p dV + V dp \rightarrow dp = \frac{RT}{V} dZ - \frac{P}{V} dV$$

$$\rightarrow \ln \phi_i = \frac{1}{RT} \int_1^Z \left[ V - \frac{RT}{P} \right] \frac{RT}{V} dZ - \frac{1}{RT} \int_{\infty}^V \left[ V - \frac{RT}{P} \right] \frac{P}{V} dV$$

$$\rightarrow \ln \phi_i = \int_1^Z \left( 1 - \frac{1}{Z} \right) dZ + \frac{1}{RT} \int_V^{\infty} \left[ P - \frac{RT}{V} \right] dV$$

$$\ln \phi_i = Z - 1 - \ln Z + \frac{1}{RT} \int_V^{\infty} \left[ P - \frac{RT}{V} \right] dV$$

این معادله عبارت از معادله ای است که برای محاسبه ضریب逸度 استفاده می شود. در این معادله، P و V باید با واحدهای سازگار باشند.

$$\ln \phi_i = Z - 1 - \ln(Z - B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \ln \left[ \frac{Z + (1 + \sqrt{2})B}{Z + (1 - \sqrt{2})B} \right]$$
 : peng-Robinson

where 
$$\begin{cases} A = \frac{aP}{(RT)^2} \\ B = \frac{Pb}{RT} \\ Z = \frac{PV}{RT} \end{cases}$$

معادله حالت peng-Robinson: 
$$Z^3 + (B-1)Z^2 + (A-3B^2-2B)Z + (B^3+B^2-AB) = 0$$

Small root, liquid phase  
Large root: vapor phase

با حل معادله درجه ۲ و یافتن ریشه ها، از ریشه کوچکتر  $\phi_i$  مقدار  $\phi_i$  برای خارج و از ریشه بزرگتر  $Z$  مقدار  $\phi_i$

برای خارج کردن صورت هر دو

(4) 
$$\underline{\underline{Z}} = \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \frac{D}{V^3} + \dots = 1 + \frac{BP}{RT} + \frac{C-B^2}{(RT)^2} P^2 + \dots$$

$$\rightarrow Z = 1 + \frac{BP}{RT}$$

$$\ln \phi_i = \int_0^P (Z-1) \frac{dp}{p} \xrightarrow{Z=1+\frac{BP}{RT}} \ln \phi_i = \int_0^P \frac{B}{RT} dp = \frac{BP}{RT}$$

$$\rightarrow \ln \phi_i = \frac{BP}{RT}, \quad \frac{BP_c}{RT_c} = B^{(0)} + \omega B^{(1)} \quad \text{where } \begin{cases} B^{(0)} = 0.083 - \frac{0.422}{T_r^{1.6}} \\ B^{(1)} = 0.139 - \frac{0.172}{T_r^{4.2}} \end{cases}$$

$\hat{\phi}_i$ : real mixture of real gases نظرمیکنند  
 $\phi_i$ : ideal mixture of real gases نظرمیکنند  
 $\phi_i^{ig} = 1$ : ideal mixture of ideal gases نظرمیکنند

$\sqrt{\phi}$ :

Peng-Robinson حالت معادله حالت: 
$$p = \frac{RT}{v - b_M} - \frac{a_M}{v^2 + 2b_M v - b_M^2}$$

$$\ln \phi = Z - 1 - \ln(Z - B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \ln \left[ \frac{Z + (1 + \sqrt{2})B}{Z + (1 - \sqrt{2})B} \right]$$

رابطه فوق را برای اجزای حاصل صورت آوردم. حال اینجا را برای محاسبه اینم آوردم (اینم در معادله حالت بیان شده)

محاسبه است!

$$\left\{ \begin{aligned} A &= \frac{a_M P}{(RT)^2}, & B &= \frac{P b_M}{RT} \end{aligned} \right.$$

$$\left\{ \begin{aligned} Z &= \frac{PV}{RT} \rightarrow Z^3 + (B-1)Z^2 + (A-3B^2-2B)Z + (B^3+B^2-AB) = 0 \end{aligned} \right.$$

3 برای تعیین  $a_M$  و  $b_M$  نیاز به قوانین اختلاط داریم (a) ناسازگاری بین مولکول، b ناسازگاری از حجم مولکولها میآید)

4 - Mixing rules (classic mixing rules):

$$1) a_M = \sum_i \sum_j a_{ij} y_i y_j$$

$$(Ex: \text{For a binary system: } a_M = a_{11} y_1^2 + a_{12} y_1 y_2 + a_{21} y_2 y_1 + a_{22} y_2^2)$$

$$a_{ij} = a_{ji} = (a_{ii} a_{jj})^{1/2} (1 - k_{ij})$$

if not given:  $0 = k_{ij}$

$$\left\{ \begin{aligned} a_{ii} &= a_i \quad (\text{pure component}) \\ k_{ij} &: \text{binary interaction parameters} \end{aligned} \right.$$

↳ از لحاظ آرایش درست برآید

$$2) b_M = \sum y_i b_i$$

$$\sqrt{\hat{\phi}_i}: \quad \ln \hat{\phi}_i = \left[ \frac{\partial (n \ln \phi)}{\partial n_i} \right]_{T, P, n_{j \neq i}} = \left[ \frac{\partial \left( \frac{n G^R}{RT} \right)}{\partial n_i} \right]_{T, P, n_{j \neq i}} = \frac{G_i^R}{RT}$$

بنابراین  $\ln \hat{\phi}_i$  نسبت به  $\ln \phi$  یک خاصیت جزئی است

## Virial equation for mixtures:

$$b.p = \frac{B_M P}{RT} \xrightarrow{\text{Mixing rules}} \left\{ \begin{aligned} B_M &= \sum_i \sum_j y_i y_j B_{ij} \quad , \quad B_{ij} = B_{ji} \\ B_{ii} &= B_i \quad (\text{for pure species}) \end{aligned} \right.$$

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{B_i P_{ci}}{RT_{ci}} &= B^0 + w_i B^1 \quad \left\{ \begin{aligned} B^0 &= 0.083 - \frac{0.422}{T_{ri}^{1.6}} \\ B^1 &= 0.139 - \frac{0.172}{T_{ri}^{4.2}} \end{aligned} \right. \\ T_{ri} &= T/T_{ci} \end{aligned} \right.$$

\* Prausnitz:  $\left\{ \begin{aligned} B_{ij} &= \frac{RT_{cij}}{P_{cij}} (B^0 + w_{ij} B^1) \rightarrow \left( \begin{aligned} \text{for } B^0, B^1 \text{ use Pitzer} \\ \text{equations with } T_{rij} = \frac{T}{T_{cij}} \end{aligned} \right) \\ w_{ij} &= \frac{w_i + w_j}{2} \\ T_{cij} &= (T_{ci} T_{cj})^{1/2} (1 - k_{ij}) \\ P_{cij} &= \frac{Z_{cij} R T_{cij}}{V_{cij}} \\ Z_{cij} &= \frac{Z_{ci} + Z_{cj}}{2} \\ V_{cij} &= \left( \frac{V_{ci}^{1/3} + V_{cj}^{1/3}}{2} \right)^3 \end{aligned} \right.$

①  $\ln \hat{\varphi}_i = \left[ \frac{\partial n \ln \varphi}{\partial n_i} \right]_{T, P, n_j, j \neq i}$   $\left\{ \begin{array}{l} \ln \varphi = \frac{B_M P}{RT} \quad \text{و با استفاده از درون‌یابی} \\ \text{where } B_M = \sum_i \sum_j y_i y_j B_{ij} \end{array} \right.$

$\ln \hat{\varphi}_k = \left[ \frac{\partial n \ln \varphi}{\partial n_k} \right]_{T, P, n_j, j \neq k} = \frac{P}{RT} \left[ \frac{\partial (n B_M)}{\partial n_k} \right]_{T, P, n_j, j \neq k}$  ,  $n B_M = n \sum_i \sum_j y_i y_j B_{ij}$

$\ln \hat{\varphi}_k = \frac{P}{RT} \left[ B_{kk} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{l=1}^N y_i y_l (-2 \delta_{ik} - \delta_{il}) \right]$

where  $\left\{ \begin{array}{l} \delta_{ik} = 2B_{ik} - B_{ii} - B_{kk} \\ \delta_{il} = 2B_{il} - B_{ii} - B_{ll} \\ \delta_{ii} = 0, \delta_{ik} = \delta_{ki} \end{array} \right.$

② و با استفاده از معادله حالت درجه ۳ (مانند Peng-Robinson)  $\ln \hat{\varphi}_i$

$\ln \varphi = Z - 1 - \ln(Z - B) - \frac{A}{2\sqrt{2} B} \ln \left[ \frac{Z + (1 + \sqrt{2}) B}{Z - (1 - \sqrt{2}) B} \right]$

$a_M = \sum_i \sum_j a_{ij} y_i y_j = \sum_i \sum_j a_{ij} \frac{n_i n_j}{(\sum n_k)^2}$

$b_M = \sum y_i b_i = \frac{\sum n_i b_i}{\sum n_k}$

$\Rightarrow \ln \hat{\varphi}_i = \left[ \frac{\partial (n \ln \varphi)}{\partial n_i} \right]_{T, P, n_j, j \neq i}$

$\ln \hat{\varphi}_i = \frac{b_i}{b_M} (Z - 1) - \ln \left( Z - \frac{p b_M}{RT} \right) - \frac{a_M}{2\sqrt{2} b_M RT} \left[ \frac{2 \sum_j y_j a_{ij}}{a_M} - \frac{b_i}{b_M} \right] \ln \left( \frac{Z + (1 + \sqrt{2}) \frac{p b_M}{RT}}{Z + (1 - \sqrt{2}) \frac{p b_M}{RT}} \right)$

$$\hat{\phi}_i^v y_i P = \gamma_i x_i \hat{\phi}_i^{sat} P_i^{sat} \exp\left\{ \frac{V_i^{sat,l}}{RT} (P - P_i^{sat}) \right\} \quad i=1, \dots, n \quad \text{سازین}$$

1. ideal gas,  $\hat{\phi}_i = 1.0$
2. ideal mixture of real gases:  $\hat{\phi}_i = T, P$
3. real mixture of real gases:  $\hat{\phi}_i = T, P, y_i$

اگر خواهم اعرف فاز مایع را نیز نسبت به محلول ایده آل در نظر بگیرم، داریم:

$$\hat{f}_i^v = \hat{f}_i^l \quad i=1, \dots, n$$

$$\hat{\phi}_i^v y_i P = \hat{\phi}_i^l x_i P \rightarrow \hat{\phi}_i^v y_i = \hat{\phi}_i^l x_i \quad i=1, \dots, N \quad (\text{approach } \phi-\phi)$$

سازین در روابط مایع با جایگزینی کون  $x$  بر جای  $y$ ، معادله  $\hat{\phi}_i^l x_i$  را می‌سازیم و در طرف دیگر  $y$  نیز همانند میل خواهیم کرد (approach  $\phi-\phi$ ) این کار منطقی دارد این است که با خطای زیاد همراه است. به همین دلیل برای بررسی

اعرف فاز مایع از محلول ایده آل، از مفهوم ضریب فعالیت استفاده می‌کنیم. (approach  $\gamma-\phi$ )

بین تصور ایده آل به معروف خواص اقروضی (اضافه) می‌کنیم:

اعرف رفتار بخار از رفتار گاز ایده آل  $\rightarrow$  (خواص آبی مانده)

$$M^R = M - M^{id}$$

$$M^E = M - M^{id} \quad (خواص اقروضی (اضافه)) \quad E: \text{Excess properties.}$$

$$nG^E = nG - nG^{id} \Rightarrow \left[ \frac{\partial(nG^E)}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_j, j \neq i} = \left[ \frac{\partial(nG)}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_j, j \neq i} - \left[ \frac{\partial(nG^{id})}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_j, j \neq i}$$

$$\Rightarrow \bar{G}_i^E = \bar{G}_i - \bar{G}_i^{id}$$

\* خواص اقزونی انحراف استاندارد را از رفتار محلول ایده‌آل بیان می‌کنند

از قبل در یاد داریم :

$$dG_i = RT d \ln f_i \quad (\text{const. } T)$$

$$d\bar{G}_i = RT d \ln \hat{f}_i \quad (\text{const. } T)$$

$$\left. \begin{aligned} G_i &= RT \ln f_i + \theta_1(T) \\ \bar{G}_i &= RT \ln \hat{f}_i + \theta_2(T) \end{aligned} \right\} \begin{aligned} &\text{و چون کمپوند یکسان است پس باید } G_i = \bar{G}_i \text{ باشد بنابراین } \theta_1 = \theta_2 \\ &\text{پس } \theta_1 = \theta_2 \text{ و چون } \theta \text{ ها مستقل از ترکیب است.} \end{aligned}$$

$$\bar{G}_i - G_i = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{f_i} \quad (1)$$

$$\mu_i^{\text{id}} - \mu_i^{\text{id}} = G_i + RT \ln x_i \rightarrow \bar{G}_i^{\text{id}} - G_i = RT \ln x_i \quad (2)$$

$$(1) - (2) \rightarrow \bar{G}_i - \bar{G}_i^{\text{id}} = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i} \rightarrow \bar{G}_i^E = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i}$$

\*  $\bar{G}_i^E = RT \ln \gamma_i$  و  $\gamma_i = \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i} \rightarrow \ln \gamma_i = \frac{\bar{G}_i^E}{RT} = \left[ \frac{\partial (n \frac{G^E}{RT})}{\partial n_i} \right]_{T, P, n_j, j \neq i}$

بنابراین  $\ln \gamma_i$  نسبت به  $\frac{G^E}{RT}$  خصوصیت جزئی است. پس شرط زیر باید برقرار باشد :

$$\left. \begin{aligned} \frac{G^E}{RT} &= \sum x_i \ln \gamma_i \\ \sum x_i d \ln \gamma_i &= 0 \end{aligned} \right\} \rightarrow \begin{aligned} &\text{با استفاده از این شرط باید مدل برای } G^E \text{ یا } \gamma_i \text{ انتخاب کرد.} \\ &\text{تقریب اولی که می‌کنیم ...} \end{aligned}$$

$$\hat{f}_i^{\text{v}} = \hat{f}_i^{\text{l}} \rightarrow \hat{\phi}_i^{\text{v}} y_i P = \gamma_i x_i \hat{f}_i^{\text{l}}, \quad f_i = f_i(T, P)$$

$$G_i^R = RT \ln \varphi_i \rightarrow G_i - G_i^{ig} = RT \ln \varphi_i = RT \ln \frac{f_i}{P}$$

$$\rightarrow G_i = G_i^{ig} + RT \ln \frac{f_i}{P}$$

$$\Rightarrow G_i^{sat,v} = G_i^{ig} + RT \ln \frac{f_i^{sat,v}}{P_i^{sat}} \quad \left. \begin{array}{l} \text{دوره/ها} \\ \text{دوره/ها} \end{array} \right\} G_i^{sat,v} = G_i^{sat,l} \rightarrow \frac{f_i^{sat,v}}{P_i^{sat}} = \frac{f_i^{sat,l}}{P_i^{sat}}$$

$$G_i^{sat,l} = G_i^{ig} + RT \ln \frac{f_i^{sat,l}}{P_i^{sat}} \rightarrow \varphi_i^{sat,v} = \varphi_i^{sat,l} = \varphi_i^{sat}$$

$$\Rightarrow \boxed{f_i^{sat,l} = \varphi_i^{sat} P_i^{sat}}, \quad f_i^{sat}(T, P_i^{sat})$$

$$dG_i = V_i dp - S_i dT \xrightarrow{const. T} dG_i = V_i dp \rightarrow dG_i = RT d \ln f_i$$

$$\rightarrow \int_{P_i^{sat}}^{P} d \ln f_i = \int_{P_i^{sat}}^{P} \frac{V_i}{RT} dp \rightarrow \ln \frac{f_i}{f_i^{sat}} = \int_{P_i^{sat}}^{P} \frac{V_i}{RT} dp = \frac{V_i^{sat,l}}{RT} (P - P_i^{sat})$$

\*  $V_i$  به عنوان میانگین از میانگین  $V_i^{sat,l}$  در نظر گرفته می شود

$$\rightarrow \ln \frac{f_i}{f_i^{sat}} = \frac{V_i^{sat,l}}{RT} (P - P_i^{sat}) \rightarrow \boxed{f_i = f_i^{sat} \exp\left\{ \frac{V_i^{sat,l}}{RT} (P - P_i^{sat}) \right\}} \rightarrow f_i = \varphi_i^{sat} P_i^{sat}$$

\*  $V_i^{sat,l}$  به عنوان میانگین از میانگین  $V_i^{sat,l}$  در نظر گرفته می شود

o. 285.7

$$\text{Rackett: } V^{sat,l} = V_c Z_c^{(1-Tr)}$$

$$\hat{\varphi}_i y_i P = x_i \varphi_i^{sat} P_i^{sat} \exp\left\{ \frac{V_i^{sat,l}}{RT} (P - P_i^{sat}) \right\} \quad i=1, \dots, N$$

$\downarrow$   $\downarrow$   $\downarrow$   $\downarrow$   $\downarrow$   
 $T, P, y_i$   $T, x_i$   $T$   $T$   $T$

$$\rightarrow y_i = \frac{y_i P}{x_i P_i^{sat}} \hat{\varphi}_i, \quad \hat{\Phi}_i = \frac{\hat{\varphi}_i}{\varphi_i^{sat}} \exp\left[ -\frac{V_i^{sat,l}}{RT} (P - P_i^{sat}) \right]$$

$\phi_i = 1$  at low to moderate pressures ( $\approx 200 - 300$  kPa)

$\delta_i = \frac{y_i P}{x_i p_i^{sat}}$  نیاز به اعمال فرض موی و پاراستن  $y_i$  و  $x_i$  و  $T$  و  $P$  در میان مقادیر  $\delta_i$  را بدست آورد

**Margules equation**

$\frac{G^E}{RT} = x_1 x_2 (A_{21} x_1 + A_{12} x_2)$   $A_{12}$  و  $A_{21}$  پارامترهای معادله مارگولس هستند

برای یافتن این پارامترها میزان درجیه سیستم در خرابی معادله  $\frac{G^E}{x_1 x_2 RT}$  را در حسب  $x_1$  رسم کرد و با توجه به نسبت و عرض از مبدا

مقادیر  $A_{12}$  و  $A_{21}$  را بدست آورد ...

$\frac{G^E}{RT} = x_1 x_2 (A_{21} x_1 + A_{12} x_2)$

$\frac{G^E}{RT} = \sum x_i \ln \gamma_i = x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2$  (Binary systems)

- for Binary systems  $\begin{cases} x_1 + x_2 = 1 \\ y_1 + y_2 = 1 \end{cases}$

$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}, x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \rightarrow \frac{n G^E}{RT} = (n_1 + n_2) \frac{n_1 n_2}{(n_1 + n_2)^2} \left( \frac{A_{21} n_1}{n_1 + n_2} + \frac{A_{12} n_2}{n_1 + n_2} \right)$   
 $= \frac{n_1^2 n_2}{(n_1 + n_2)^2} A_{21} + \frac{n_1 n_2^2}{(n_1 + n_2)^2} A_{12}$

$\ln \gamma_1 = \left[ \frac{\partial (n G^E / RT)}{\partial n_1} \right]_{T, P, n_2} = \frac{(n_1 + n_2)^2 \cdot 2 n_1 n_2 - 2 n_1^2 n_2 (n_1 + n_2)}{(n_1 + n_2)^4} A_{21} + \frac{n_2^2 (n_1 + n_2)^2 - n_1 n_2^2 \cdot 2 (n_1 + n_2)}{(n_1 + n_2)^4} A_{12}$   
 $= (2 x_1 x_2 - 2 x_1^2 x_2) A_{21} + (x_2^2 - 2 x_1 x_2^2) A_{12}$   
 $= 2 x_1 x_2 (1 - x_1) A_{21} + x_2^2 A_{12} - 2 x_1 x_2^2 A_{12}$   
 $= 2 x_1 x_2^2 A_{21} + x_2^2 A_{12} - 2 x_1 x_2^2 A_{12}$

$$\rightarrow \ln \gamma_1 = x_2^2 [A_{12} + 2(A_{21} - A_{12})x_1]$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 [A_{21} + 2(A_{12} - A_{21})x_2]$$

معادله را در دو طرف مشتق می‌کنیم

برای بررسی اینکه رابطه مذکور از نظر ترمودینامیکی درست است

$$A) \frac{G^E}{RT} = \sum x_i \ln \gamma_i \quad , \quad \frac{G^E}{RT} = x_1 x_2 (A_{21} x_1 + A_{12} x_2)$$

$$\rightarrow \frac{G^E}{RT} = x_1 x_2^2 [A_{12} + 2(A_{21} - A_{12})x_1] + x_2 x_1^2 [A_{21} + 2(A_{12} - A_{21})x_2]$$

$$= x_1 x_2^2 A_{12} + 2x_1 x_2^2 (A_{21} - A_{12}) + x_2 x_1^2 A_{21} + 2x_1^2 x_2 (A_{12} - A_{21})$$

$$= x_1 x_2 (A_{12} x_2 + A_{21} x_1)$$

$$B) \sum x_i d \ln \gamma_i = 0 \rightarrow x_1 \frac{d \ln \gamma_1}{d x_1} + x_2 \frac{d \ln \gamma_2}{d x_1} = 0$$

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 [A_{12} + 2(A_{21} - A_{12})x_1] = (1-x_1)^2 [A_{12} + 2(A_{21} - A_{12})x_1]$$

$$\rightarrow \frac{d \ln \gamma_1}{d x_1} = -2(1-x_1) [A_{12} + 2(A_{21} - A_{12})x_1] + (1-x_1)^2 [2(A_{21} - A_{12})]$$

$$= -2x_2 [A_{12} + 2(A_{21} - A_{12})x_1] + x_2^2 [2(A_{21} - A_{12})]$$

$$\rightarrow x_1 \frac{d \ln \gamma_1}{d x_1} = -2x_1 x_2 A_{12} - 4x_1^2 x_2 (A_{21} - A_{12}) + 2x_2^2 x_1 (A_{21} - A_{12})$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 [A_{21} + 2(A_{12} - A_{21})(1-x_1)]$$

$$\rightarrow \frac{d \ln \gamma_2}{d x_1} = 2x_1 [A_{21} + 2(A_{12} - A_{21})x_2] + x_1^2 [-2(A_{12} - A_{21})]$$

$$\rightarrow x_2 \frac{d \ln \gamma_2}{d x_1} = 2x_1 x_2 A_{21} + 4(A_{12} - A_{21})x_1 x_2^2 - 2x_1^2 x_2 (A_{12} - A_{21})$$

$$\Rightarrow x_1 \frac{d \ln \delta_1}{dx_1} + x_2 \frac{d \ln \delta_2}{dx_1} = 2x_1x_2(A_{21} - A_{12}) + 4(A_{12} - A_{21})x_1x_2 \overbrace{[x_1 + x_2]}^1$$

$$+ 2x_1x_2(A_{21} - A_{12}) \underbrace{[x_1 + x_2]}_1$$

$$= 4x_1x_2(A_{21} - A_{12}) + 4x_1x_2(A_{12} - A_{21}) = 0$$

$\ln \delta_1^\infty = A_{12}$  ،  $(\text{رقت برقی})$   $x_2 \rightarrow 1$  ،  $x_1 \rightarrow 0$  در صورتیکه

$\ln \delta_2^\infty = A_{21}$  ،  $(\text{رقت برقی})$   $x_1 \rightarrow 1$  ،  $x_2 \rightarrow 0$  و اگر

$\frac{G^E}{RT} = x_1x_2(A_{21}x_1 + A_{12}x_2)$  ، Binary ( $x_1 + x_2 = 1$ ) مبارزین

$\downarrow$   
 $1 - x_1$

$$\rightarrow \frac{G^E}{x_1x_2RT} = (A_{21} - A_{12})x_1 + A_{12}$$

$$\frac{G^E}{RT} = \sum x_i \ln \delta_i \rightarrow \frac{G^E}{RT} = x_1 \ln \delta_1 + x_2 \ln \delta_2$$

$\delta_i = \frac{y_i P}{x_i P_i^{sat}} = \checkmark \rightarrow \frac{G^E}{RT} = \checkmark$  ،  $\Phi_i = 1$  مثلاً برای  $\Phi_i = 1$  (در تمام)

مبارزین یا جاسم برقی مقادیر  $\frac{G^E}{x_1x_2RT}$  ، در استن  $x_1$  ،  $x_2$   $\frac{G^E}{x_1x_2RT}$  ، از روی  $x_1$  رسم کنیم و از روی  $x_2$  رسم کنیم

و عرض از مبدأ آن، مقادیر  $A_{12}$  و  $A_{21}$  جاسم هر دو

① MEK (سیزن اکتان)

② Toluene  
at T=50°C

$$\delta_1 = \frac{y_1 P}{x_1 P_1^{sat}}$$

$$\delta_2 = \frac{(1-y_1) P}{(1-x_1) P_2^{sat}}$$

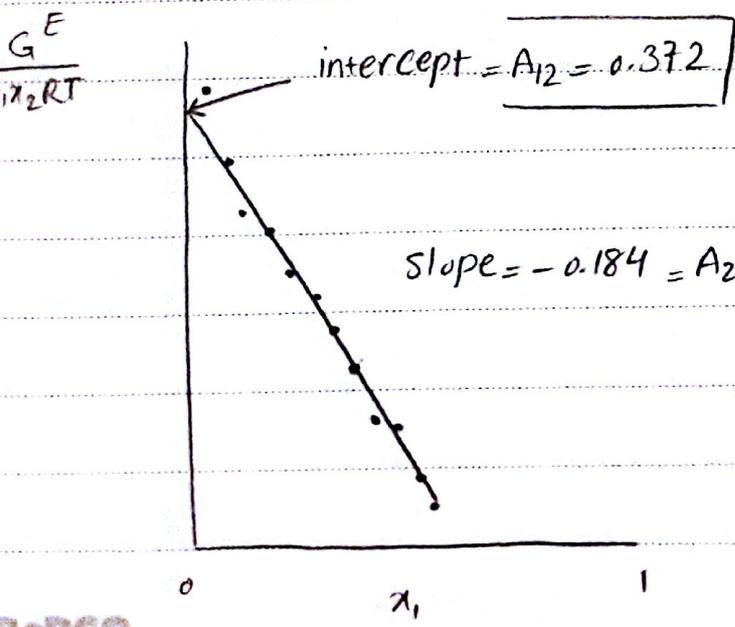
$$x_1 \ln \delta_1 + (1-x_1) \ln \delta_2$$

$$\frac{G^E}{x_1(1-x_1)RT}$$

P (kPa)	$x_1$	$y_1$	$\ln \delta_1$	$\ln \delta_2$	$\frac{G^E}{RT}$	$\frac{G^E}{x_1 x_2 RT}$
$P_2^{sat} = 12.30$	0	0				
15.51	0.0895	0.2716	0.266	0.009	0.032	0.389
18.61	0.1981	0.4565	0.172	0.025	0.059	0.342
21.63	0.3193	0.5934	:	:	0.068	0.312
24.01	0.4232	0.6815			:	0.297
25.92	0.5119	0.7440				:
27.96	0.6096	0.8050				
30.12	0.7135	0.8639				
31.75	0.7934	0.9048				
34.15	0.9102	0.9590				
$P_1^{sat} = 36.09$	1	1				

از طریق آرایش اندازه گیری شده اند

با استفاده از داده ها از تانگنسی میسر می شوند



intercept =  $A_{12} = 0.372$

slope =  $-0.184 = A_{21} - A_{12} \rightarrow A_{21} = 0.188$

حاله تانگه انوش در صافا غلبه، در صافا  $A_{12} > A_{21}$  و در صافا  $A_{21} > A_{12}$  باقیست این باورها با مبدا نیز مرتبط است.  
 غلبه صافا در لایه اول صافا غلبه برای  $G^E$  اول است.

Redlich-Kister (for binary systems):

$$\frac{G^E}{x_1 x_2 RT} = B + C(x_1 - x_2) + D(x_1 - x_2)^2 + \dots$$

Case 1)  $B = C = D = \dots = 0 \rightarrow \frac{G^E}{RT} = 0$   
 $\ln \gamma_i = \frac{\bar{G}_i^E}{RT}$  }  $\delta_1 = 1, \delta_2 = 1$  ideal solution

\* Case 2)  $C = D = \dots = 0 \rightarrow \frac{G^E}{x_1 x_2 RT} = B, B = \text{const.}$   
 $\ln \gamma_i = \left[ \frac{\partial (n \frac{G^E}{RT})}{\partial n_i} \right]_{T, P, n_j}$  }  $\ln \gamma_1 = x_2^2 B$   
 $\ln \gamma_2 = x_1^2 B$   
 $\rightarrow \ln \gamma_1^\infty = \ln \gamma_2^\infty = B$

Case 3)  $D = E = \dots = 0 \rightarrow \frac{G^E}{x_1 x_2 RT} = B + C(x_1 - x_2)$   
 $= B(x_1 + x_2) + C(x_1 - x_2)$   
 $= \underbrace{(B+C)}_{A_{21}} x_1 + \underbrace{(B-C)}_{A_{12}} x_2$  Margules:  
 $\rightarrow \ln \gamma_1 = x_2^2 [A_{12} + 2(A_{21} - A_{12})x_1] \rightarrow \ln \gamma_1^\infty = A_{12}$   
 $\ln \gamma_2 = x_1^2 [A_{21} + 2(A_{12} - A_{21})x_2] \rightarrow \ln \gamma_2^\infty = A_{21}$

van Laar : این مدل عکس مدل Redlich-Kister است و از لحاظ ترمودینامیکی نیز قابل استفاده است.

$$\begin{aligned} \frac{x_1 x_2}{G^E/RT} &= B' + C'(x_1 - x_2) \\ &= B'(x_1 + x_2) + C'(x_1 - x_2) \\ &= (B' + C')x_1 + (B' - C')x_2 \end{aligned}$$

$$\frac{x_1 x_2}{G^E/RT} = \frac{x_1}{A'_{21}} + \frac{x_2}{A'_{12}} \quad \text{where } \frac{1}{A'_{21}} = B' + C', \quad \frac{1}{A'_{12}} = B' - C'$$

فاندر ولس قبل از این مدل را رسم کرده بود و چون  $x_1$  و  $x_2$  هر دو برابر 1 می شود این معادله را درست آورد.

$$\ln \gamma_1 = A'_{12} \left[ 1 + \frac{A'_{12} x_1}{A'_{21} x_2} \right]^{-2} \rightarrow \ln \gamma_1^\infty = A'_{12}$$

توجه داشته باشید که این مدل را می توان به صورت  $\ln \gamma_i = \left[ \frac{\partial (nG^E/RT)}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_j, j \neq i}$  نیز نوشت.

$$\ln \gamma_2 = A'_{21} \left[ 1 + \frac{A'_{21} x_2}{A'_{12} x_1} \right]^{-2} \rightarrow \ln \gamma_2^\infty = A'_{21}$$

ما بوجه به تفاوت در رفتار مولد مختلف، ممکن است تغییر نقطه توزیع غلظت وجود داشته باشد و ترکیب مولد در نقاط مختلف سیستم متفاوت باشد. به همین دلیل مدل local composition را معرفی می کنیم.

local composition :

1. Wilson
2. NRTL
3. UNIQUAC
4. UNIFAC

به عنوان نمونه مدل Wilson را معرفی می کنیم.

## Wilson (for binary systems):

$$\frac{G^E}{RT} = -x_1 \ln(x_1 + x_2 \Lambda_{12}) - x_2 \ln(x_2 + x_1 \Lambda_{21})$$

$\Lambda_{12}$  و  $\Lambda_{21}$  پارامترهای این مدل و تابعی از دما هستند.

با استفاده از این مدل می‌توانیم خواص را بدست آوریم:

$$\begin{cases} \ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + x_2 \Lambda_{12}) + x_2 \left[ \frac{\Lambda_{12}}{x_1 + x_2 \Lambda_{12}} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + x_1 \Lambda_{21}} \right] \\ \ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + x_1 \Lambda_{21}) - x_1 \left[ \frac{\Lambda_{12}}{x_1 + x_2 \Lambda_{12}} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + x_1 \Lambda_{21}} \right] \end{cases}$$

$$\Lambda_{12} = \frac{v_2}{v_1} \exp\left(\frac{-a_{12}}{RT}\right)$$

$$\Lambda_{21} = \frac{v_1}{v_2} \exp\left(\frac{-a_{21}}{RT}\right)$$

$a_{12}$  و  $a_{21}$  پارامترهای ثابت هستند و  $v_1$  و  $v_2$  حجم مولی هر یک از اجزای خالص 1 و 2 می‌باشند.

## Wilson (for multicomponent systems):

$$\frac{G^E}{RT} = -\sum_i x_i \ln \sum_j x_j \Lambda_{ij}$$

$$\ln \gamma_i = 1 - \ln \sum_j x_j \Lambda_{ij} - \sum_k \frac{x_k \Lambda_{ki}}{\sum_j x_j \Lambda_{kj}}$$

$$\Lambda_{ij} = \frac{v_j}{v_i} \exp\left(\frac{-a_{ij}}{RT}\right)$$

$$\Lambda_{ji} = 1 \quad (i=j)$$

1.  $a_{ij} \neq a_{ji}$  (from binary VLE data)

2.  $V_i, V_j$  constant independent of  $T$  and  $P$ .

3. specific pair of  $i, j \rightarrow V_i, V_j, a_{ij}, a_{ji}$

4. for example for a system of 3 components:  $\Delta_{12}, \Delta_{21}$  }  $V_1, V_2, V_3$   
 $\Delta_{13}, \Delta_{31}$  }  $a_{21}, a_{12}$   
 $\Delta_{23}, \Delta_{32}$  }  $a_{31}, a_{13}$   
 $a_{23}, a_{32}$

Dew  $T = ?$

مشکل: (۱) تعیین  $T$  با دانستن  $P$  و  $y_k$  از اطلاعات زیر است.

Known  $P, y_k$   
Calculate  $T, x_k$

$$\left\{ \begin{aligned} \hat{\phi}_i^V y_i P &= \gamma_i x_i P_i^{\text{sat}} \phi_i^{\text{sat}} \exp \left\{ \frac{V_i^{\text{sat},l}}{RT} (P - P_i^{\text{sat}}) \right\} \quad i=1, \dots, n \\ \Phi_i &= \frac{\hat{\phi}_i^V}{\phi_i^{\text{sat}}} \exp \left[ \frac{-V_i^{\text{sat},l}}{RT} (P - P_i^{\text{sat}}) \right] \\ \gamma_i &= \frac{y_i P \Phi_i}{x_i P_i^{\text{sat}}} \end{aligned} \right.$$

$$\Phi_k = 1, \quad \gamma_k = 1$$

$$T_k^{\text{sat}} = \frac{B_k}{A_k - \ln P} - C_k \quad (\text{using Antoine eq. or any given equation})$$

$$T = \sum y_k T_k^{\text{sat}} \rightarrow \text{use } T \text{ to obtain } P_k^{\text{sat}} \text{ (ex. using Antoine or any given eq.)}$$

$$\ln P_k^{\text{sat}} = A_k - \frac{B_k}{T + C_k}$$

1. specify key component  $i$

$$2. \frac{\gamma_k x_k P_k^{sat}}{\Phi_k} = y_k P \rightarrow x_k = \frac{y_k}{P_k^{sat}} \frac{\Phi_k}{\gamma_k} P$$

$$3. \rightarrow \sum x_k = P \sum \frac{y_k \Phi_k}{P_k^{sat} \gamma_k} = 1$$

$$4. \xrightarrow{x P_i^{sat}} P \sum \frac{y_k \Phi_k}{\gamma_k} \left( \frac{P_i^{sat}}{P_k^{sat}} \right) = P_i^{sat}$$

5. use  $P_i^{sat}$  to recalculate  $T \rightarrow$  update  $P_k^{sat}$

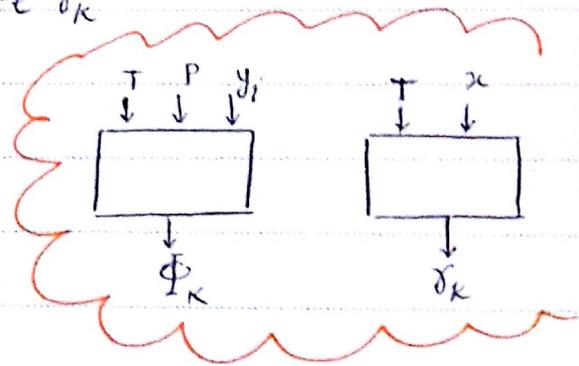
6.  $\rightarrow$  update  $V_i^{sat}, P_i^{sat}, \varphi_i^{sat}, \hat{\varphi}_i, \hat{\Phi}_i$

$$7. x_k = \frac{y_k P \Phi_k}{P_k^{sat} \gamma_k} \rightarrow x_k = \sqrt{\frac{T}{x_k}} \text{ update } \gamma_k$$

$\gamma_k$  still  $\neq 1$  (!)

$$8. \text{evaluate: } P_i^{sat} = P \sum \frac{y_k \Phi_k}{\gamma_k} \frac{P_i^{sat}}{P_k^{sat}}$$

$$9. \text{update } T = \frac{B_i}{A_i - \ln P_i^{sat}} - C_i$$



10. عمل حساب برای سطح هر ورقه ... (!)

inner loop ( $\delta_k$ )

outer loop (T)

$T^{old}, x_k, y_k, P, \delta_k^{old}$

obtain

$P_k^{sat}, \Phi_k$  using  $T^{old}, P, y_k$

$$x_k = \frac{y_k \Phi_k P}{P_k^{sat} \delta_k} \rightarrow \sum x_k = ?$$

- normalize  $x_k$  till  $\sum x_k = 1$

- recalculate  $\delta_k^{new}$

- check  $|\delta_k^{new} - \delta_k^{old}| < \epsilon_1$

$\delta_k^{old} = \delta_k^{new}$

$x_3 = 0.14, x_2 = 0.35, x_1 = 0.6$   
 (for the total sum of  $x$  is 1.09)  
 1.09

YES

$$P_i^{sat} = P \sum \frac{y_k \Phi_k}{\delta_k} \frac{P_i^{sat}}{P_k^{sat}}$$

$$T^{new} = \frac{B_i}{A_i - \ln P_i^{sat}} - C_i$$

check  $|T^{new} - T^{old}| < \epsilon_2$  YES → DONE!

NO

Known  $p, x_k$   
 Calculate  $T, y_k$

ماده: 2 استان از اطلاعات در دسترس

→ Read  $p, x_k, \text{Constants}$  (set  $\Phi_k = 1$ )

calculate  $T_k^{sat}$  using (33):  $T_k^{sat} = \frac{B_k}{A_k - b \cdot p} - C_k$  (33)

Calculate  $T = \sum x_k T_k^{sat}$  (b)  $\frac{1}{T} = \sum \frac{x_k}{T_k^{sat}}$

Calculate  $P_k^{sat}, \gamma_k$

select key component  $i$

calculate  $P_i^{sat}$  using (30):  $\sum y_k P = P = \sum \frac{x_k \gamma_k P_k^{sat}}{\Phi_k}$

→  $P_i^{sat} = \frac{P}{\sum \frac{x_k \gamma_k}{\Phi_k} \cdot \frac{P_k^{sat}}{P_i^{sat}}}$  (30)

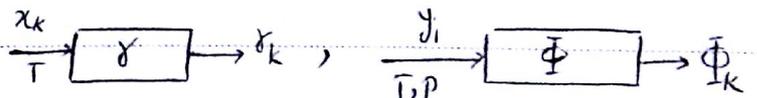
calculate  $T^{old}$  using (32):  $T = \frac{B_i}{A_i - b \cdot p_i^{sat}} - C_i$  (32)



Evaluate  $P_k^{sat}$

calculate  $y_k$  using (26):  $y_k = \frac{x_k \gamma_k P_k^{sat}}{\Phi_k P}$  (26)

Evaluate  $\Phi_k, \gamma_k$



Update  $P_i^{sat}$  using (30)



Calculate  $T^{new}$  using (32)

NO check if  $|T^{old} - T^{new}| < \delta T$  YES → DONE! → write  $T, y_k$

Known  $T, x_k$   
 Calculate  $P, y_k$

مشکل: باستفاده از اطلاعات زیر، فشار و ترکیب را حساب کنید.

→ Read  $T, x_k$ , Constants (set  $\Phi_k = 1$ )

Calculate  $P_k^{sat}, \gamma_k$

Calculate  $P$  using (28):  $y_k P = \frac{x_k \gamma_k P_k^{sat}}{\Phi_k} \rightarrow \sum y_k P = P = \sum \frac{x_k \gamma_k P_k^{sat}}{\Phi_k}$  (28)



Calculate  $y_k$  using (26):  $y_k = \frac{x_k \gamma_k P_k^{sat}}{\Phi_k P}$  (26)

Evaluate  $\Phi_k$



Calculate  $P$  using (28)

NO check if  $|P^{new} - P^{old}| < \delta P$  YES → DONE! → write  $P, y_k$

Known  $T, y_k$   
 Calculate  $P, x_k$

مشکل: با استفاده از اطلاعات زیر، فشار و ترکیب را حساب کنید.

→ Read  $T, y_k$ , Constants (set  $\Phi_k = 1, \gamma_k = 1$ )

Evaluate  $P_k^{sat}$

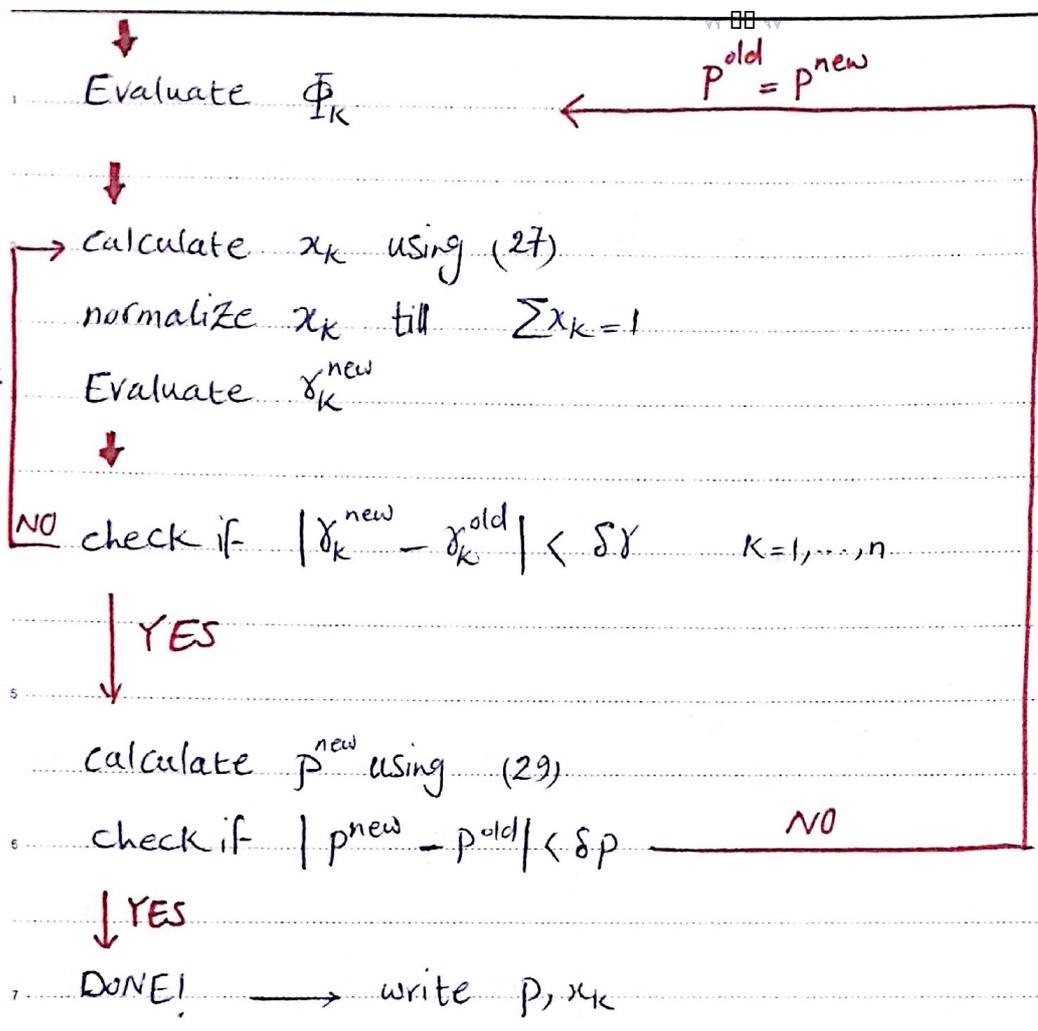
Calculate  $P$  using (29):  $x_k = \frac{y_k P \Phi_k}{\gamma_k P_k^{sat}} \rightarrow \sum x_k = 1 = P \sum \frac{y_k \Phi_k}{\gamma_k P_k^{sat}}$

→  $P = \frac{1}{\sum \frac{y_k \Phi_k}{\gamma_k P_k^{sat}}}$  (29)

Calculate  $x_k$  using (27):  $x_k = \frac{y_k \Phi_k P}{\gamma_k P_k^{sat}}$  (27)

Evaluate  $\gamma_k^{old}$

Calculate  $P^{old}$  using (29)



{ Known  $p, y_k$   
 { Calculate  $T, x_k$

ما دنا با استوار اعداد،  $\gamma$ ،  $\Phi$  و  $p$  را حساب کنیم

→ Read  $p, y_k$ , Constants (set  $\Phi_K = 1, \gamma_k = 1$ )  
 calculate  $T_K^{sat}$  using (33) :  $\hat{\phi}_i^v y_i = \hat{\phi}_i^l x_i \quad i=1, \dots, n$

$$T_K^{sat} = \frac{B_K}{A_K - \ln p} - C_K \quad (33)$$

calculate  $T = \sum y_k T_K^{sat}$   
 calculate  $p_K^{sat}$

set key component  $i$   
 calculate  $p_i^{sat}$  using (31) :  $p_i^{sat} = p \sum \frac{y_k \Phi_K}{\gamma_k} \frac{p_i^{sat}}{p_K^{sat}} \quad (31)$

calculate  $T$  using (32) :  $T = \frac{B_i}{A_i - \ln p_i^{sat}} - C_i \quad (32)$



Evaluate  $P_k^{sat}$

Evaluate  $\Phi_k$

calculate  $x_k$  using (27),  $x_k = \frac{y_k \Phi_k P}{y_k P_k^{sat}}$  (27)

Evaluate  $\gamma_k$

Calculate  $P_i^{sat}$  using (31)

calculate  $T^{old}$  using (32)



Evaluate  $P_k^{sat}, \Phi_k$  ←  $T^{old} = T^{new}$



→ calculate  $x_k$  using (27)  
normalize  $x_k$  till  $\sum x_k = 1$   
Evaluate  $\gamma_k$



NO check if  $|\gamma_k^{new} - \gamma_k^{old}| < \delta\gamma$

↓ YES

calculate  $P_i^{sat}$  using (31)

calculate  $T^{new}$  using (32)

check if  $|T^{new} - T^{old}| < \delta T$  — NO

↓ YES

DONE! → write  $T, x_k$

Binary  $\left\{ \begin{array}{l} \text{Methanol (1)} \\ \text{Benzene (2)} \end{array} \right.$

مسئله: سیستم دوجزی در دما در نظر بگیرید:

Modified Raoult's law  $\rightarrow \Phi_k = 1$

$$y_i P = \delta_i x_i P_i^{sat} \quad z=1, \dots, n$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \ln P_1^{sat} = 16.59381 - \frac{3644.297}{t + 239.765} \\ \ln P_2^{sat} = 13.85937 - \frac{2773.779}{t + 220.069} \end{array} \right. \quad (t \text{ in } ^\circ\text{C})$$

Wilson eq.  $\left\{ \begin{array}{l} a_{12} = 1713.2 \text{ Cal/mol} \\ a_{21} = 187.13 \text{ Cal/mol} \\ V_1 = 40.73 \text{ cm}^3/\text{mol} \\ V_2 = 89.41 \text{ cm}^3/\text{mol} \\ R = 1.987 \text{ Cal/mol}\cdot\text{K} \end{array} \right.$

Calculate Bubble P  $\left\{ \begin{array}{l} x_1 = 0.82 \\ t = 68^\circ\text{C} \end{array} \right.$

$$y_i P = \delta_i x_i P_i^{sat} \rightarrow \sum y_i P = \sum \delta_i x_i P_i^{sat} = P \rightarrow P = \gamma_1 x_1 P_1^{sat} + \gamma_2 x_2 P_2^{sat}$$

Wilson:  $\left\{ \begin{array}{l} \ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + x_2 \Lambda_{12}) + x_2 \left( \frac{\Lambda_{12}}{x_1 + x_2 \Lambda_{12}} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + x_1 \Lambda_{21}} \right) \\ \ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + x_1 \Lambda_{21}) - x_1 \left( \frac{\Lambda_{12}}{x_1 + x_2 \Lambda_{12}} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + x_1 \Lambda_{21}} \right) \end{array} \right.$

where:  $\Lambda_{12} = \frac{V_2}{V_1} \exp\left(\frac{-a_{12}}{RT}\right)$ ,  $\Lambda_{21} = \frac{V_1}{V_2} \exp\left(\frac{-a_{21}}{RT}\right)$

$\rightarrow$  at  $68^\circ\text{C}$ :  $\Lambda_{12} = 0.1753$ ,  $\Lambda_{21} = 0.3457$   $\left. \begin{array}{l} x_1 = 0.82 \\ x_2 = 0.18 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \ln \gamma_1 = 0.0635 \rightarrow \gamma_1 = 1.0655 \\ \ln \gamma_2 = 1.2118 \rightarrow \gamma_2 = 3.3595 \end{array}$

at  $68^{\circ}\text{C}$ :  $p_1^{\text{sat}} = 115.89 \text{ kPa}$ ,  $p_2^{\text{sat}} = 68.75 \text{ kPa}$   $\rightarrow$   $\begin{cases} p = 142.83 \text{ kPa} \\ y_i = \frac{\gamma_i x_i p_i^{\text{sat}}}{p} \rightarrow y_1 = 0.709 \\ y_2 = 1 - y_1 \end{cases}$

- calculate dew p  $\begin{cases} y_i = 0.82 \\ t = 68^{\circ}\text{C} \end{cases}$

$y_i p = \gamma_i x_i p_i^{\text{sat}} \rightarrow x_i = \frac{y_i p}{\gamma_i p_i^{\text{sat}}} \rightarrow \sum x_i = p \sum \frac{y_i}{\gamma_i p_i^{\text{sat}}} = 1$

$\rightarrow p = \frac{1}{\sum \frac{y_i}{\gamma_i p_i^{\text{sat}}}}$ ,  $\begin{cases} p_1^{\text{sat}} = 115.89 \text{ kPa} \\ p_2^{\text{sat}} = 68.75 \text{ kPa} \end{cases}$

- Pick  $x_1$

- calculate  $\gamma_1, \gamma_2$

- calculate  $p = \frac{1}{\sum \frac{y_i}{\gamma_i p_i^{\text{sat}}}}$   $x_1 = x_1^*$

- calculate  $x_1^* = \frac{y_1 p}{\gamma_1 p_1^{\text{sat}}}$

- check if  $x_1^* = x_1$

YES  
DONE!

$x_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$\frac{y_1}{\gamma_1 p_1^{\text{sat}}}$	$\frac{y_2}{\gamma_2 p_2^{\text{sat}}}$	$p = \frac{1}{\sum \frac{y_i}{\gamma_i p_i^{\text{sat}}}}$	$x_1^* = \frac{y_1 p}{\gamma_1 p_1^{\text{sat}}}$
0.82	1.0655	3.3595	0.00664	0.02078	134.78	0.896
0.896					132.80	0.919
0.919					132.70	0.926
0.926					132.70	0.928

- Calculate bubble T  $\begin{cases} x_1 = 0.21 \\ P = 101.33 \text{ kpa} \end{cases}$

$y_i P = \gamma_i x_i P_i^{sat} \rightarrow P = \sum \gamma_i x_i P_i^{sat} \rightarrow P = x_1 \gamma_1 P_1^{sat} + x_2 \gamma_2 P_2^{sat}$

- Pick a T

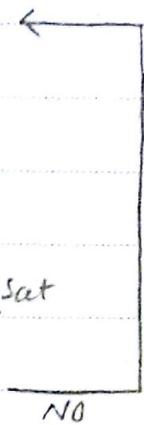
- Calculate  $P_1^{sat}, P_2^{sat}$

- Calculate  $\Delta_{12}, \Delta_{21}$

- Calculate  $\gamma_1, \gamma_2$

- Calculate  $P^* = \sum \gamma_i x_i P_i^{sat}$

- Check if  $P^* = P$



↓ YES

DONE!

$\begin{cases} x_1 = 0.21 \\ x_2 = 0.79 \end{cases}, P = 101.33 \text{ kpa}$

t (°C)     $P_1^{sat}$      $P_2^{sat}$      $\Delta_{12}$      $\Delta_{21}$      $\gamma_1$      $\gamma_2$      $P^* = \sum \gamma_i x_i P_i^{sat}$

68    115.89    68.75    0.1753    0.3457    3.1110    1.1845    140.04 →

60    84.49    52.22    0.1650    0.3434    3.1459    1.1391    102.81 →

59.7    83.47    51.68                         101.67

59.6    83.13    51.49                         101.29

→ T = 59.6 °C →  $y_1 = 0.543$

- Calculate dew T  $\begin{cases} y_1 = 0.38 \\ P = 101.33 \text{ kPa} \end{cases}$

$$y_i P = x_i \gamma_i P_i^{\text{sat}} \rightarrow P = \sum x_i \gamma_i P_i^{\text{sat}}$$

- Pick a T

- calculate  $P_1^{\text{sat}}, P_2^{\text{sat}}, \Lambda_{12}, \Lambda_{21}$

- pick  $x_1$

- calculate  $\gamma_1, \gamma_2$

- calculate  $x_1^* = \frac{y_1 P}{\gamma_1 P_1^{\text{sat}}}$

- check if  $x_1^* = x_1$

↓ YES

- calculate  $P^* = \sum x_i \gamma_i P_i^{\text{sat}}$

- check if  $P^* = P$

↓ YES

DONE!

①  $T = 60^\circ \text{C}$

$P_1^{\text{sat}}$	$P_2^{\text{sat}}$	$\Lambda_{12}$	$\Lambda_{21}$	$x_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$x_1^*$
--------------------	--------------------	----------------	----------------	-------	------------	------------	---------

84.89	52.22	0.165	0.3434	0.21	3.1459	1.1391	0.144
-------	-------	-------	--------	------	--------	--------	-------

"	"	"	"	0.12	4.6915	1.05352	0.096
---	---	---	---	------	--------	---------	-------

"	"	"	"	0.078	6.02831	1.0252	0.075
---	---	---	---	-------	---------	--------	-------

"	"	"	"	0.075	6.15010	1.0235	0.074
---	---	---	---	-------	---------	--------	-------

$$P = \sum x_i \gamma_i P_i^{\text{sat}} = 88.13 \text{ kPa}$$

②  $T = 68^\circ\text{C}$

$P_1^{\text{sat}}$	$P_2^{\text{sat}}$	$\Lambda_{12}$	$\Lambda_{21}$	$\alpha_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$x_1^*$
115.89	68.75	0.1753	0.3457	0.21	3.110		0.107
"	"	"	"	0.10	5.1286		0.065
"	"	"	"	0.065	6.4562		0.051
"	"	"	"	0.050	7.0963		0.047
"	"	"	"	0.045	7.5257	1.0088	0.044

$P = \sum x_i \gamma_i P_i^{\text{sat}} = 105.48 \text{ kPa}$

!  $x_1$   $\downarrow$

③  $T = 66^\circ\text{C} : P_1^{\text{sat}} = 107.25 \text{ kPa}$

\* Use  $x_1 = 0.050$

$P_2^{\text{sat}} = 64.28 \text{ kPa}$

$\gamma_1 = 7.1632$

$\Lambda_{12} = 0.1727$

$x_1^* = 0.050 \sqrt{\gamma_1} \rightarrow \gamma_2 = 1.01085$

$\Lambda_{21} = 0.3451$

$\Rightarrow P = \sum x_i \gamma_i P_i^{\text{sat}} = 100.14 \text{ kPa}$

④  $T = 66.5^\circ\text{C} : P_1^{\text{sat}} = 109.36 \text{ kPa}$

\* Use  $x_1 = 0.0485$

$P_2^{\text{sat}} = 65.37 \text{ kPa}$

$\gamma_1 = 7.22652$

$\Lambda_{12} = 0.1734$

$x_1^* = 0.0487 \sqrt{\gamma_1} \rightarrow x_1 = 0.0485$

$\Lambda_{21} = 0.3452$

$\gamma_2 = 1.01022$

$\Rightarrow P = \sum x_i \gamma_i P_i^{\text{sat}} = 101.16 \text{ kPa}$

$\Rightarrow \text{Dew } T = 66.5^\circ\text{C} \rightarrow x_1 = 0.0485$

Flash calculation:  $Z_1 = 0.82$

$$t = 68^\circ\text{C}$$

$$P = \frac{1}{2} (P_b + P_d)$$

$$\Rightarrow P = \frac{1}{2} (142.83 + 132.70) = 137.77 \text{ kPa}$$

at  $68^\circ\text{C}$ ,  $P_1^{\text{sat}} = 115.89 \text{ kPa}$

$$\Delta_{12} = 0.1753$$

$$P_2^{\text{sat}} = 68.75 \text{ kPa}$$

$$\Delta_{21} = 0.3457$$

$$F = L + V \rightarrow F = 1 \rightarrow L + V = 1 \rightarrow L = 1 - V$$

$$Z_1 = 0.82 = Lx_1 + Vy_1 \rightarrow Z_i = x_i(1-V) + y_iV$$

$$y_i P = \gamma_i x_i P_i^{\text{sat}}$$

$$y_i = x_i K_i, \quad K_i = \frac{\gamma_i P_i^{\text{sat}}}{P} \Rightarrow Z_i = \frac{y_i}{K_i} (1-V) + y_i V$$

$$\Rightarrow K Z_i = y_i (1-V) + y_i K_i V = y_i [(1-V) + K_i V] \Rightarrow y_i = \frac{K_i Z_i}{(1-V) + K_i V} = \frac{K_i Z_i}{1 + V(K_i - 1)}$$

$$\sum y_i = 1 = \sum \frac{K_i Z_i}{1 + V(K_i - 1)}$$

- pick  $V$

- pick  $x_1$

- calculate  $y_1 = \frac{Z_1 - x_1(1-V)}{V}$

- calculate  $\gamma_1$

- calculate  $x_1^* = \frac{y_1 P}{\gamma_1 P_1^{\text{sat}}}$

- check if  $x_1^* = x_1$

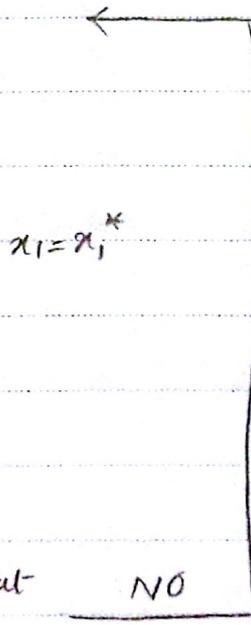
↓ YES

- calculate  $\gamma_2$

- calculate  $P^* = \gamma_1 x_1 P_1^{\text{sat}} + \gamma_2 x_2 P_2^{\text{sat}}$

↓ YES

DONE!



V=0.6

$x_1$	$y_1$	$\gamma_1$	$x_1^*$
0.88	0.78	1.03032	0.9
0.9	0.7667	1.02131	0.8924
0.8924	0.7717	1.02452	0.8954
0.8954	0.77	1.02342	0.8944

$\rightarrow x_1 = 0.8954, \gamma_1 = 1.0234$   
 $x_2 = 0.105, \gamma_2 = 4.2878$   
 $P = \sum \gamma_i x_i P_i^{sat} = 137.10 \text{ KPa}$

V=0.59

$x_1$	$y_1$	$\gamma_1$	$x_1^*$
0.88	0.7783	1.03032	0.898
0.895	0.7679	1.0234	0.8916
0.8924	0.7697	1.02452	0.8931

$\rightarrow x_1 = 0.8924, \gamma_1 = 1.0245$   
 $x_2 = 0.1076, \gamma_2 = 4.2485$   
 $P = \sum \gamma_i x_i P_i^{sat} = 137.38 \text{ KPa}$

V=0.575

$x_1$	$y_1$	$\gamma_1$	$x_1^*$
0.8924			0.8894
0.8885			0.8915
0.8905			0.8903

$\rightarrow P = 137.59 \text{ KPa}$

V=0.56

$x_1$	$y_1$	$\gamma_1$	$x_1^*$
0.8885	0.7662	1.02625	0.8876
0.8880	0.7666	1.02698	0.8878

$\rightarrow P = 137.84 \text{ KPa}$

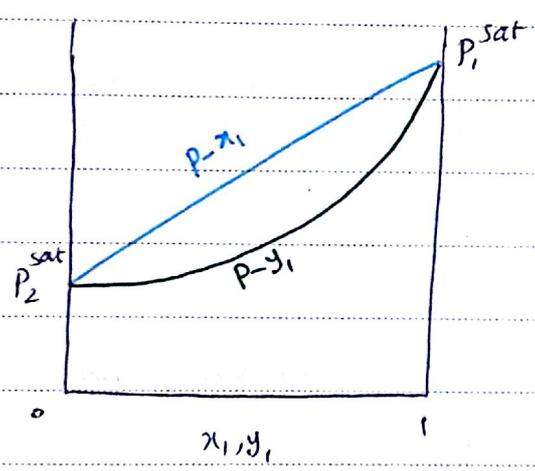
$$\Phi_i y_i P = \delta_i x_i P_i^{sat}$$

at low pressures:  $\Phi_i = 1.0 \Rightarrow y_i P = \delta_i x_i P_i^{sat}$

Raoult's law:  $y_i P = x_i P_i^{sat}$

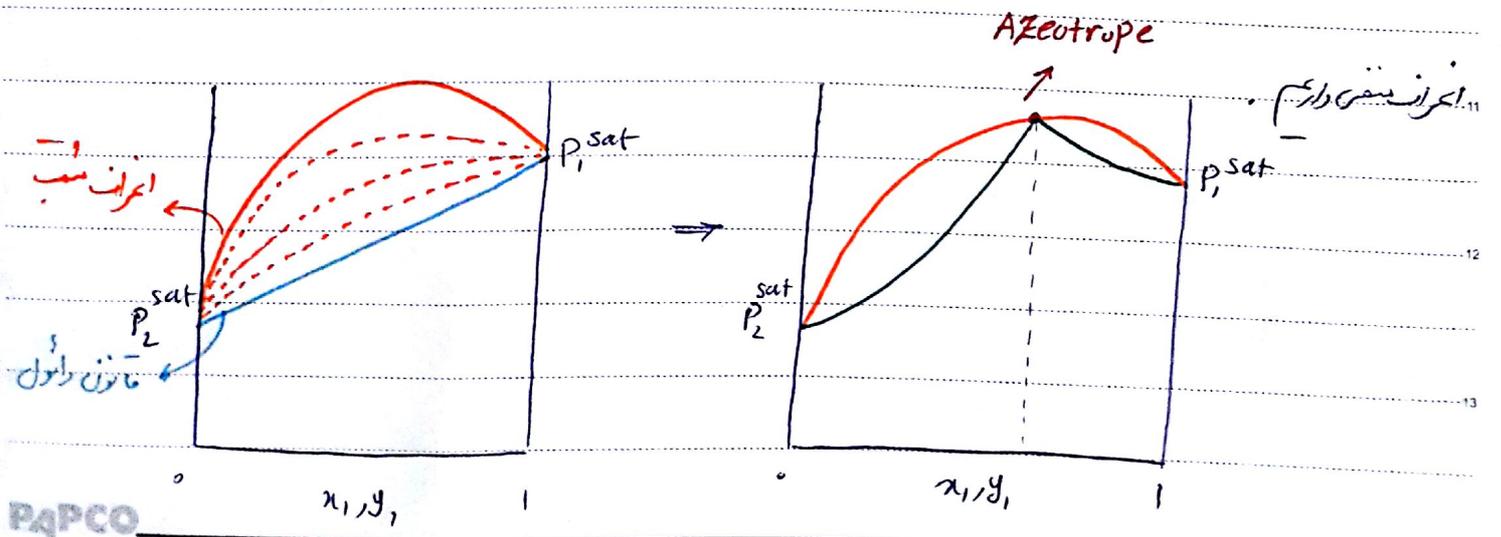
$$P = \sum_i x_i P_i^{sat} = x_1 P_1^{sat} + x_2 P_2^{sat} = x_1 P_1^{sat} + (1-x_1) P_2^{sat}$$

$$\Rightarrow x_1 = \frac{P - P_2^{sat}}{P_1^{sat} - P_2^{sat}}, \quad y_1 = \frac{x_1 P_1^{sat}}{P}$$



modified Raoult's law:  $P = \delta_1 x_1 P_1^{sat} + \delta_2 x_2 P_2^{sat}$

اگر  $\delta_1 < 1$  باشد از نمودار اینک انحراف مثبت داریم و اگر  $\delta_1 > 1$  باشد از نمودار اینک انحراف منفی داریم.



اعراف از مایع رانک (اعراف مثبت) در یک نقطه م بیشترین مقدار خود هر سر (یعنی برای مخلوط AB، نیروها بین مولکولی AA

بیشتر از نیروها بین AB است و مخلوط AB در هر م جوین تر است - (Maximum pressure)

مطرب است؛ اگر نیروها بین مولکولی AB بیشتر از AA باشد، minimum pressure و خود بارر.

azeotrope:  $x_1 = y_1$   $\left\{ \begin{array}{l} P_{max} = \delta_1 P_1^{sat} \\ P_{max} = \delta_2 P_2^{sat} \\ \vdots \end{array} \right.$

\* برای بررسی حالات گازها در مایعات، از قانون هنری استفاده می‌کنیم؛ این قانون در محاسبات کاربرد دارد که گاز  
برترین ناچیز در مایع حل شود.

Henry's law:

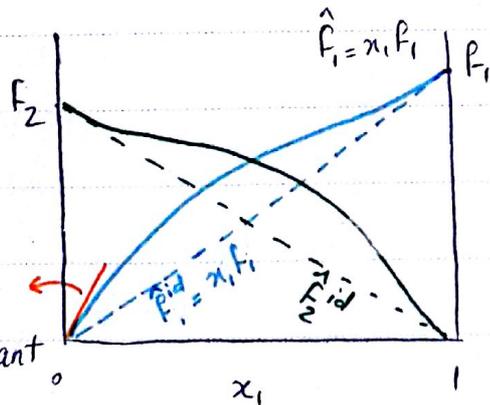
$$\hat{f}_i^v = \hat{f}_i^l$$

$$\hat{f}_i^l = \hat{f}_i^0 y_i P$$

vapor phase ideal:  $\hat{f}_i^v = y_i P = \hat{f}_i^0$

$$\hat{f}_i^l = \delta_i x_i f_i$$

if  $\delta_i = 1 \rightarrow \hat{f}_i^{id} = x_i f_i$  (ideal solution)



گرفتن نسیم خود! بسیار کم است.

$\hat{f}_i^l = x_i k_i$   
 $k_i$  = Henry's constant

همچنین برای خردی که به مقدار زیاد وجود دارد از مایع رقیق رانند استخوان کنیم. یعنی در غوطه‌ها قبل که خردی ۱

به مایع رقیق وجود دارد برای خردی ۱ از مایع رقیق و برای خردی ۲ از مایع رقیق رانند استخوان کنیم. در واقع

در آبهای غوطه که اثرات از حالت ایده‌آل زیاد است با توجه به بسبب غوطه مایع این مایع ها را بریت آورد

سوال :

Binary mixture : (1) oxygen (2) water

liquid phase : mainly  $x_2$  ( $x_2 \approx 1$ )

$x_1$  small

$25^\circ\text{C}$  ,  $p = 1 \text{ bar}$  ,  $k_1 = 200 \text{ bar}$  ,  $p_2^{\text{sat}} = 0.1 \text{ bar}$

$x_1, y_1 = ?$

$\hat{f}_i^v = \hat{f}_i^l$

ideal gas ,  $\hat{f}_i = y_i p \Rightarrow \begin{cases} y_1 p = x_1 k_1 \\ y_2 p = x_2 p_2^{\text{sat}} \end{cases}$

$f_2(T, p) = f_2(T, p_2^{\text{sat}}) = f_2^{\text{sat}} = p_2^{\text{sat}} \rightarrow y_1 p = x_1 k_1$   
 از آرشد روی فوگاسیته گاز مایع  
 $\phi = 1$

$(1 - y_1) p = (1 - x_1) p_2^{\text{sat}}$

$p = x_1 k_1 + (1 - x_1) p_2^{\text{sat}}$

صورت نظر کنیم (poynting factor = 1)

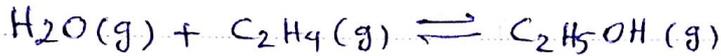
$\rightarrow x_1 = \frac{p - p_2^{\text{sat}}}{k_1 - p_2^{\text{sat}}} = \frac{1 - 0.1}{200 - 0.1} = 0.0045$

$y_1 = \frac{x_1 k_1}{p} = \frac{0.0045 \times 200}{1} = 0.9004$

مسئله: مخلوط ۳ جزئی با اطلاعات زیر موجود است:

Component	mole%
H <sub>2</sub> O	60
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	25
N <sub>2</sub>	15

دانش‌نیز در فاز گاز انجام می‌شود.



می‌خواهیم به‌وسیله ترتیب در صد این مخلوط در حالت تعادل  $\rightarrow P = 200 \text{ atm}$  ،  $T = 550 \text{ K}$  با استفاده از اطلاعات زیر حساب کنیم.

زیر حساب است؟  $C_p^g = \checkmark$   $\Delta g_{F,i,298}^\circ = \checkmark$   $\Delta h_{F,i,298}^\circ = \checkmark$

$T_c, P_c = \checkmark$   $EoS = \checkmark$

\* برای تعیین رفتار فاز ۳ حالت وجود دارد: (۱)  $\varphi_i^1$  (۲)  $\varphi_i^2$  (۳)  $\varphi_i^3 = 1$  **له حساب خط**

\* در صورتی که از لحاظ شیمیایی حالت سایل جرس و خط جواهرند.

ضرایب استوکیومتری  $\nu_i =$   $\Delta H_{R,298}^\circ = \sum \nu_i \Delta h_{F,i,298}^\circ$  **کریه استاندارد و انش**

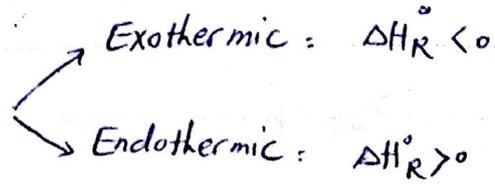
$$\Delta G_{R,298}^\circ = \sum \nu_i \Delta g_{F,i,298}^\circ$$

با استفاده از  $\Delta G_{R,298}^\circ$  در آن است تعادل و انش ما در  $298 \text{ K}$  می‌توانیم  $K_{a,298}$  را بدست آوریم.

$$K_{a,298} = e^{\frac{-\Delta G_{R,298}^\circ}{R(298)}}$$

a: activity

**Van't Hoff**:  $\frac{d \ln K_a}{dT} = \frac{\Delta H_{R,T}^\circ}{RT^2}$

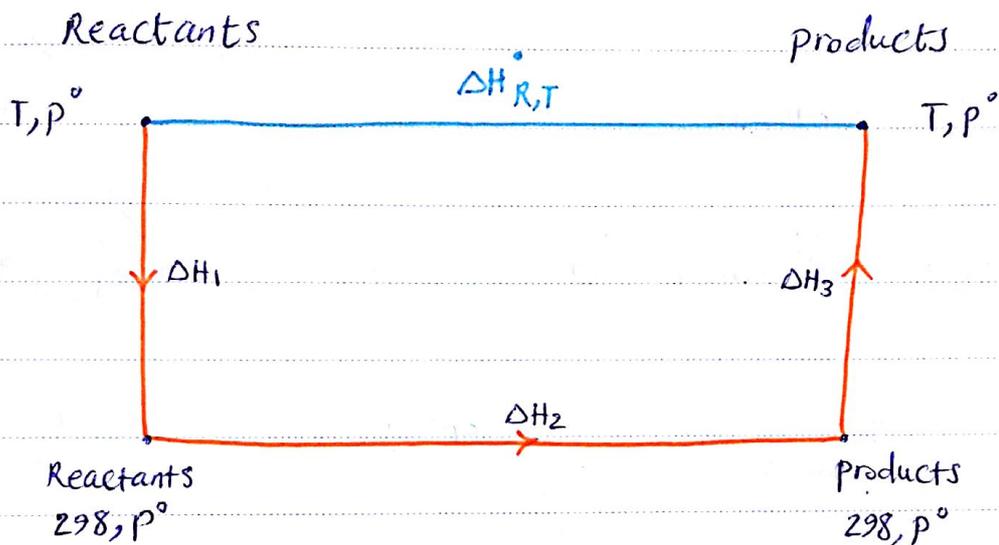


ln ka

endothermic  $\Delta H_R^{\circ}(+)$

exothermic  $\Delta H_R^{\circ}(-)$

T



$$\Delta H_2 = \Delta H_{R,298}^{\circ} = \sum \nu_i \Delta h_{f,i,298}^{\circ}$$

$\left\{ \begin{array}{l} \nu_i \quad + \quad \text{products} \\ \nu_i \quad - \quad \text{reactants} \end{array} \right.$

$$\Rightarrow \Delta H_{R,T}^{\circ} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$

$$\ln \frac{K_{a,T_2}}{K_{a,T_1}} = \int_{T_1=298}^{T_2} \frac{\Delta H_{R,T}^{\circ}}{RT^2} dT \rightarrow \boxed{\ln \frac{K_{a,T}}{K_{a,298}} = \int_{298}^T \frac{\Delta H_{R,T}^{\circ}}{RT^2} dT} \quad (1)$$

$$\Delta H_1 = N_R \int_T^{298} C_{p, \text{react. mix.}}^{ig} dT$$

$N_R$ : تعداد گازها و ذرات (ماده)

$$\Delta H_3 = N_P \int_{298}^T C_{p, \text{prod. mix.}}^{ig} dT$$

$N_P$ : تعداد مولها محصولات

$$C_{p, \text{mix}}^{ig} = \sum \nu_i C_{p,i}^{ig}$$

\* اگر  $\frac{C_p}{R}$  با دما تغییر نکند آن را در R ضرب کنیم!

$$C_p^{ig} = \alpha_i + \beta_i T + \gamma_i T^2 + \delta_i T^{-2}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} C_{p, \text{react. mix.}}^{ig} = \sum_i \nu_i C_{p_i}^{ig}, \quad y_i = \frac{n_i}{N_R}, \quad n_i = -\nu_i \text{ for reactants} \\ C_{p, \text{prod. mix.}}^{ig} = \sum_i \nu_i C_{p_i}^{ig}, \quad y_i = \frac{n_i}{N_P}, \quad n_i = +\nu_i \text{ for products} \end{array} \right.$$

$$\Rightarrow \Delta H_{R,T}^{\circ} = \Delta H_{R,298}^{\circ} + \int_{298}^T \Delta C_p^{ig} dT \quad (2)$$

where  $\Delta C_p^{ig} = \Delta\alpha + \Delta\beta T + \Delta\gamma T^2 + \Delta\delta T^{-2}$

$$\Delta\alpha = \sum \nu_i \alpha_i$$

$$\Delta\beta = \sum \nu_i \beta_i$$

$$\Delta\gamma = \sum \nu_i \gamma_i$$

$$\Delta\delta = \sum \nu_i \delta_i$$

در این معین  $K_{a,T}$  کانه است رابطه (2) ماحه رابطه (1) جابجایی کردن، استیکال کردن

$$\int_{298}^T d(\ln K_a) = \int_{298}^T \left[ \frac{\Delta H_{R,298}^{\circ}}{RT^2} + \int_{298}^T (\Delta\alpha + \Delta\beta T + \Delta\gamma T^2) dT \right] / RT^2 dT$$

$$\rightarrow \ln \frac{K_{a,T}}{K_{a,298}} = \frac{1}{R} \left\{ \begin{array}{l} \Delta H_{R,298}^{\circ} \left( \frac{1}{298} - \frac{1}{T} \right) + \Delta\alpha \left( \ln \frac{T}{298} + \frac{298}{T} - 1 \right) \\ + \Delta\beta / 2 (T - 298)(2) + \frac{298^2}{T} \\ + \Delta\gamma / 3 \left( \frac{T^2}{2} - \frac{3(298)^2}{2} + \frac{298^3}{T} \right) \end{array} \right\}$$

این معادله اوقات موهله  $\Delta H_R^{\circ}$  ماحه است در نظریه در ضمن جایی خواهم راست

if  $\Delta H_R^\circ = \text{const.}$

AV 11

$$\ln \frac{K_{a,T_2}}{K_{a,T_1}} = \frac{\Delta H_R^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

✓ Summary (calculating  $K_a$ ):

$$1. \Delta G_{R,298}^\circ = \sum \nu_i \Delta g_{f_i,298}^\circ$$

$$= e^{-\frac{\Delta G_{R,298}^\circ}{R(298)}}$$

$$2. K_{a,298} = e^{-\frac{\Delta G_{R,298}^\circ}{R(298)}}$$

$$3. \ln \frac{K_{a,T}}{K_{a,298}} = \int_{298}^T \frac{\Delta H_{R,T}^\circ}{RT^2} dT$$

$$4. \Delta H_{R,T}^\circ = \Delta H_{R,298}^\circ + \int_{298}^T \Delta C_p^{ig} dT$$

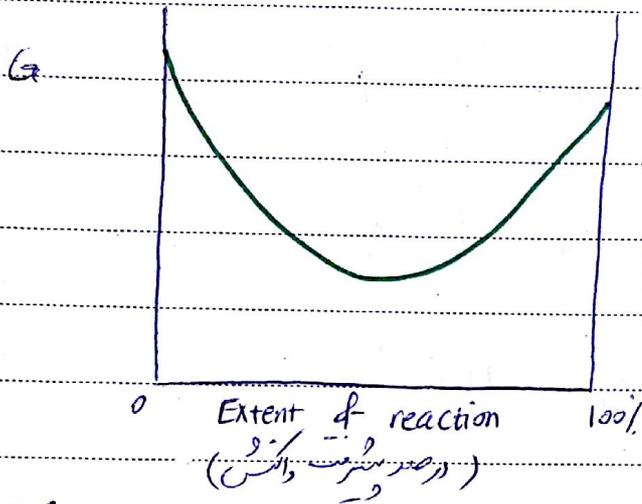
$$5. \Delta H_{R,298}^\circ = \sum \nu_i \Delta h_{f_i,298}^\circ$$

$$6. \Delta C_p^{ig} = \Delta \alpha + \Delta \beta T + \Delta \gamma T^2$$

$$7. \Delta \alpha = \sum \nu_i \alpha_i, \quad \Delta \beta = \sum \nu_i \beta_i, \quad \Delta \gamma = \sum \nu_i \gamma_i$$

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26

از قبل ہم یاد رکھیں کہ متوازن نظام پر ہر لمحہ تبدیلی نہیں ہوتی۔  
 اگر ہم متوازن نظام کو متوازن سے متوازن تک لے جائیں تو اس کے لیے تبدیلی نہیں ہوتی۔  
 اگر ہم متوازن سے متوازن تک لے جائیں تو اس کے لیے تبدیلی نہیں ہوتی۔



$$\Delta G_R = 0 \quad (1)$$

$$\Delta G_R = \sum \nu_i \hat{\mu}_i \quad (2), \quad \nu_i = \text{Stoichiometric coefficient}$$

$$\hat{\mu}_i = \mu_i^\circ + RT \ln \hat{a}_i \quad (3), \quad \hat{a}_i = \frac{f_i}{f_i^\circ} \quad (\text{activity})$$

$$\Delta G_R^\circ = \sum \nu_i \mu_i^\circ \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \xrightarrow{(4), (2)} \Delta G_R - \Delta G_R^\circ &= \sum \nu_i (\hat{\mu}_i - \mu_i^\circ) \\ &= \sum \nu_i (\mu_i^\circ + RT \ln \hat{a}_i - \mu_i^\circ) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \rightarrow \Delta G_R - \Delta G_R^\circ &= \sum \nu_i RT \ln \hat{a}_i \\ &= RT \ln \prod_i \hat{a}_i^{\nu_i} \end{aligned}$$

$$\text{at equilibrium: } \Delta G_R = 0 \Rightarrow \Delta G_R^\circ = -RT \ln \prod_i \hat{a}_i^{\nu_i}$$

$$K_a \equiv \prod_i \hat{a}_i^{\nu_i} \Rightarrow \Delta G_R^\circ = -RT \ln K_a$$

$$\Delta G_{R, 298}^{\circ} = -RT \ln K_{a, 298} \rightarrow K_{a, T} = \checkmark$$

$$\rightarrow K_{a, T} = \prod_i \hat{a}_i^{\nu_i}, \quad \hat{a}_i = \frac{\hat{f}_i}{f_i^{\circ}}$$

for gas phase:  $\hat{a}_i = \frac{\hat{\phi}_i y_i P}{f_i^{\circ}} \rightarrow K_{a, T} = \frac{K_{\phi} K_y P^{\sum \nu_i}}{K_{f_i^{\circ}}}$

where

$$\left\{ \begin{aligned} K_{\phi} &= \prod_i \hat{\phi}_i^{\nu_i} \\ K_{f_i^{\circ}} &= \prod_i f_i^{\circ \nu_i} \\ K_y &= \prod_i y_i^{\nu_i} \end{aligned} \right.$$

\*  $f_i^{\circ} = 1 \text{ atm} \rightarrow K_{f_i^{\circ}} = 1$

if ideal gas:  $K_{\phi} = 1$

$$\rightarrow \frac{K_a}{P^{\sum \nu_i}} = K_y = \frac{\gamma_{C_2H_5OH}}{\gamma_{C_2H_4} \gamma_{H_2O}}$$

↓  
در حالت ایده‌آل

\* در صورتی که اعداد استوکیومتری در معادله تعادل برابر باشد،  $K_{\phi}$  و  $K_y$  یکسان می‌شوند.

for liquid phase:  $\hat{a}_i = \frac{\hat{f}_i}{f_i^{\circ}} = \frac{\gamma_i x_i f_i}{f_i^{\circ}}$

$$\frac{f_i}{f_i^{\circ}} = \text{Poynting factor} = \exp \left\{ \frac{V_i (P - P^{\circ})}{RT} \right\}$$

, Poynting factor = 1 (at low pressures)

$$\frac{P_i}{P_i^0} \approx 1 \rightarrow K_a = \prod_i \gamma_i^{v_i} x_i^{v_i}$$

ideal solution :  $\gamma_i = 1 \rightarrow K_a = \prod_i x_i^{v_i}$

کامپونین تبدیل ایدئال یا رئال گیس، با استناد از حدس و خطا،  $x_i$  را حدس بزنید و  $\gamma_i$  را در آن حدس کنید و حساب کنید.

یا با  $\gamma_i$  حدس بزنید (حدس ایدئال  $\gamma_i = 1$  و  $x_i$  ایدئال)

Component	mole %	$H_2O + C_2H_4 \rightleftharpoons C_2H_5OH$ : مثال
$H_2O$	60	at $T = 550 K$ , $P = 200 atm$ Find equilibrium composition?
$C_2H_4$	25	
$N_2$	15	

- Assume gas mixture an ideal mixture of real gases

Component	$T_c (K)$	$P_c (atm)$	$\Delta g_{f,298}^0 \left( \frac{kJ}{mol} \right)$	$\Delta h_{f,298}^0 \left( \frac{kJ}{mol} \right)$
$H_2O$	647.3	218.2	-228.7	-241.9
$C_2H_4$	283.1	50.5	68.1	52.3
$C_2H_5OH$	516.3	63.0	-168.7	-235.4

$$C_p^{ig}(H_2O) = 30.5 + 10.3 \times 10^{-3} T \quad \left( \frac{J}{mol \cdot K} \right)$$

$$C_p^{ig}(C_2H_4) = 11.8 + 119.7 \times 10^{-3} T - 36.5 \times 10^{-6} T^2 \quad \left( \frac{J}{mol \cdot K} \right)$$

$$C_p^{ig}(C_2H_5OH) = 29.3 + 166.4 \times 10^{-3} T - 49.9 \times 10^{-6} T^2 \quad \left( \frac{J}{mol \cdot K} \right)$$

$$K_a = \frac{k_y K_\phi}{K_{f,i}^\circ} P^{\sum \nu_i}$$

$$K_\phi = \frac{P_{C_2H_5OH}}{\phi_{H_2O} \phi_{C_2H_4}}$$

\* جریان از یک حالت خاص استقامت و غودار  $\phi_i$  بر حسب  $T_r$  و  $P_r$  موجود است و

با استفاده از آن می‌توانیم  $K_\phi$  را محاسبه کنیم (عنوان غرض یکبار  $K_\phi = 1$  یکبار  $K_\phi$  را با استفاده از دو حالت

virial یا سبک‌گانه، در صورتی که رابطه را درست آورده!

Comp.	$T_r$	$P_r$	$\phi_i$
H <sub>2</sub> O	0.85	0.92	0.33
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1.94	3.96	0.92
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	1.06	3.17	0.38

$$\Rightarrow K_\phi = \frac{0.38}{0.33 \times 0.92} = 1.25$$

محاسبه  $K_{f,i}^\circ = 1$  در  $1 \text{ atm}$  بر حسب  $\phi_i$

$$\sum \nu_i = -1 - 1 + 1 = -1$$

$$P^{\sum \nu_i} = \frac{1}{200} = 5 \times 10^{-3}$$

$$\Delta H_{R,298}^\circ = \sum \nu_i \Delta h_{f,i,298}^\circ = -45800 \text{ J}$$

$$\Delta G_{R,298}^\circ = \sum \nu_i \Delta g_{f,i,298}^\circ = -8100 \text{ J}$$

$$\rightarrow K_{a,298} = \exp \left\{ \frac{8100}{8.314 \times 298} \right\} = 26.29$$

$$\ln \frac{K_{a,T}}{K_{a,298}} = \int_{298}^T \frac{\Delta H_{R,298}^\circ + \int_{298}^T \Delta C_p dT}{RT^2} dT$$

$$\Delta C_p = \Delta \alpha + \Delta \beta T + \Delta \gamma T^2$$

$$\ln \frac{K_{a,T}}{K_{a,298}} = \frac{1}{R} \left\{ \Delta H^{\circ}_{R,298} \left( \frac{1}{298} - \frac{1}{T} \right) + \Delta \alpha \left( \ln \frac{T}{298} + \frac{298}{T} - 1 \right) + \frac{\Delta \beta}{2} \left( T - 2(298) + \frac{298^2}{T} \right) + \frac{\Delta \gamma}{3} \left( \frac{T^2}{2} - \frac{3(298)^2}{2} + \frac{298^3}{3} \right) \right\}$$

$$\Delta \alpha = \sum \nu_i \alpha_i = -13$$

$$\Delta \beta = \sum \nu_i \beta_i = 3.64 \times 10^{-3}$$

$$\Delta \gamma = \sum \nu_i \gamma_i = -13.4 \times 10^{-6}$$

$$T = 550 \text{ K} \quad \left[ K_{a,550} = 5.38 \times 10^{-3} \right]$$

exothermic reaction,  $K_a$  increases with temperature.

$$\Rightarrow K_{a,550} = 5.38 \times 10^{-3} = \frac{K_y (1.25)(200)^{-1}}{1}$$

$$\Rightarrow K_y = \frac{y_{C_2H_5OH}}{y_{C_2H_4} \cdot y_{H_2O}} = 0.86$$

حال با شکل جدول استوکیومتری با فرض کردن این از اجزا را به تنهایی اجزا را برهم ...

برای این کار با یک منبای اولیه تعریف کنیم (فرض اول)

1- form a basis: 100 moles of initial mixture

2- Define an unknown:  $X$  = number of moles of  $C_2H_5OH$  at equilibrium

3- express the number of moles of other components in terms of  $X$  using stoichiometric table.

stoichiometric table

Comp.	# moles initially	# moles at equilibrium	mole fraction at equilibrium
$N_2$	15	15	$15/100-X$
$H_2O$	60	$60-X$	$60-X/100-X$
$C_2H_4$	25	$25-X$	$25-X/100-X$
$C_2H_5OH$	0	$X$	$X/100-X$
total	100	$100-X$	1

$$K_y = \frac{X/100-X}{\frac{60-X}{100-X} \cdot \frac{25-X}{100-X}} = 0.86 \rightarrow \frac{X(100-X)}{(60-X)(25-X)} = 0.86$$

$$1.86X^2 - 173.1X + 1290 = 0 \quad \left\{ \begin{array}{l} X = 84.89 \rightarrow \text{غیر قابل قبول است زیرا } X \text{ حد اکثر 25 است} \\ X = 8.169 \checkmark \end{array} \right.$$

Comp. mole fraction at equilibrium

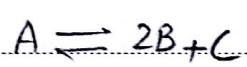
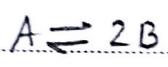
$N_2$   $15/100-X = 0.1633$

$H_2O$   $60-X/100-X = 0.5644$

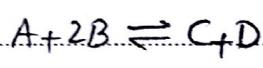
$C_2H_4$   $25-X/100-X = 0.1833$

$C_2H_5OH$   $X/100-X = 0.0890$

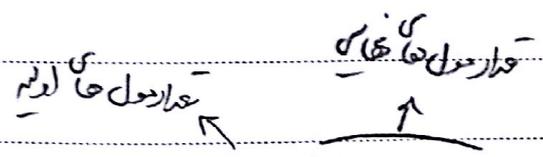
total = 1.000 ✓✓



عبارت معین برای دانستن اینکه تغییرات چه مقدار است و چگونه تغییر می کند:



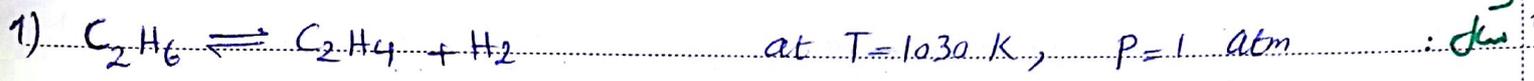
x سال فوق را در دماها و مساحت تغییرات حل کنید!



چنین ها را برای دانستن مقدار تبدیل و مشخص کردن:

$$\text{Conversion} = \frac{25 - (25 - 8.169)}{25} \times 100$$

↓  
تبدیل شده ها



at  $1030\text{ K}$  :  $K_{a,1} = 0.2238$

$K_{a,2} = 2.254 \times 10^{-4}$

initial mixture : 100%  $C_2H_6$

Find equilibrium composition?

برای تعیین ازوالنس ها داریم (جستجو کنید و دانست است)

$$K_{a,j} = \frac{K_{y,j} K_{p,i} P^{\sum \nu_{i,j}}}{K_{p,i}^{\circ}}$$

$$\begin{cases} K_{\phi_{ij}} = \prod \phi_i^{\nu_{ij}} \\ K_{f_i}^{\circ} = \prod f_i^{\nu_{ij}} \\ K_y = \prod y_i^{\nu_{ij}} \end{cases}$$

$$K_{a,1} = 0.2238 = \frac{y_{C_2H_4} \cdot y_{H_2}}{y_{C_2H_6}}$$

$$K_{a,2} = 2.254 \times 10^{-4} = \frac{y_{C_2H_4} \cdot y_{H_2}^2}{y_{C_2H_6}}$$

حداکثر استوکیومتری با هم در نظر بگیریم و چیزی را محاسبه  
نکنیم که بین واکنش ها مشترک نباشد!

Basis = 100 moles initial mixture

X = # of moles of  $C_2H_4$  at equilibrium

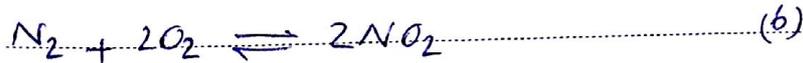
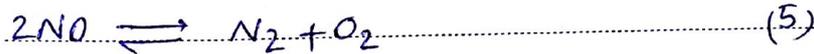
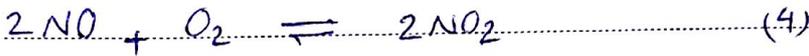
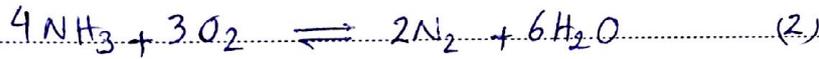
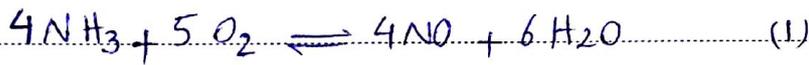
Y = # of moles of  $C_2H_2$  at equilibrium

Comp.	initially	@ equilibrium	mole fraction
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	100	100 - X - Y	(100 - X - Y) / (100 + X + 2Y)
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	-	X	X / (100 + X + 2Y)
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	-	Y	Y / (100 + X + 2Y)
H <sub>2</sub>	-	X + 2Y	(X + 2Y) / (100 + X + 2Y)
total	100	100 + X + 2Y	1.000

$$\rightarrow 0.2238 = \frac{X(X+2Y)}{(100+X+2Y)(100-X-Y)}$$

$$2.254 \times 10^{-4} = \frac{Y(X+2Y)^2}{(100+X+2Y)^2(100-X-Y)}$$

$$\left. \begin{array}{l} X = 42.64 \\ Y = 0.143 \end{array} \right\}$$



: سال

ابتدا باید بینیم که کدام دانش ها مستعمل هستند و سپس ما را این شکل دهیم که هر دو به صورت یک دانش و هر

سوی صورت به یک جز است و ضرایب استوکیومتری در ضمن ما را این قرار دارد

$$\begin{array}{cccccc}
 \text{NH}_3 & \text{O}_2 & \text{NO} & \text{H}_2\text{O} & \text{N}_2 & \text{NO}_2 \\
 \left[ \begin{array}{cccccc}
 -4 & -5 & 4 & 6 & 0 & 0 \\
 -4 & -3 & 0 & 6 & 2 & 0 \\
 -4 & 0 & -6 & 6 & 5 & 0 \\
 0 & -1 & -2 & 0 & 0 & 2 \\
 0 & 1 & -2 & 0 & 1 & 0 \\
 0 & -2 & 0 & 0 & -1 & 2
 \end{array} \right]
 \end{array}$$

با انجام عملیات ماتریس زیر قطر اصلی را صفر می‌کنیم:

$$\left[ \begin{array}{cccccc}
 -4 & -5 & 4 & 6 & 0 & 0 \\
 0 & 2 & -4 & 0 & 2 & 0 \\
 0 & 5 & -10 & 0 & 5 & 0 \\
 0 & 0 & -4 & 0 & 1 & 2 \\
 0 & 1 & -2 & 0 & 1 & 0 \\
 0 & 0 & -4 & 0 & 1 & 2
 \end{array} \right] \rightarrow$$

$$\left[ \begin{array}{cccccc}
 -4 & -5 & 4 & 6 & 0 & 0 \\
 0 & 2 & -4 & 0 & 2 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & -4 & 0 & 1 & 2 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0
 \end{array} \right] \begin{array}{l} \rightarrow X \\ \rightarrow X \\ \rightarrow X \end{array}$$

در حالت دوم:

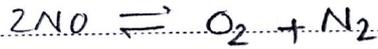
سپس سطر ۳، ۴، ۵، ۶ را محو می‌کنیم!

$$\Rightarrow \left[ \begin{array}{cccccc}
 -4 & -5 & 4 & 6 & 0 & 0 \\
 0 & 1 & -2 & 0 & 1 & 0 \\
 0 & 0 & -4 & 0 & 1 & 2
 \end{array} \right]$$

از این ماتریس می‌توانیم مجموعی از اینها را بگیریم و بتوانیم

آن را در نظر بگیریم

$NH_3$	$O_2$	$NO$	$H_2O$	$N_2$	$NO_2$
-4	-5	4	6	0	0
0	1	-2	0	1	0
0	-1	-2	0	0	2



در مثال فوق اگر فرض کنیم 50%  $NH_3$  و 50%  $O_2$  داشته باشیم، در چه حالتی با یکدیگر ...

Basis = 100 mole initial mixture

Comp.	initially	@ equilibrium	mole fraction
$NH_3$	50	$50 - \frac{2}{3}X$	
$O_2$	50	$50 - \frac{5}{6}X + Y - \frac{1}{2}Z$	
$NO$	-	$\frac{2}{3}X - 2Y - Z$	
$H_2O$	-	X	
$N_2$	-	Y	
$NO_2$	-	Z	
total	100	$100 + \frac{1}{6}X - \frac{1}{2}Z$	