



کانال مهمات شریف

✓ @SHARIF\_IE

حرفه‌ها بر ۲ و غیره ۱- حرفه‌ها در آن ۲- حرفه‌ها سرشار

حرفه‌ها بخار از حجم حرفه‌ها در آن هستند و در برده‌ها خاصیتی از حرفه‌ها را نشان می‌دهند. این حرفه‌ها (در علم حرفه‌ها)

در آن دوره و یک حرفه‌ها است (حرفه‌ها بخار در ناحیه‌ای است و اعراض آن مقابله می‌کند)

از طرف حرفه‌ها می‌راند باز می‌آید یا بسته می‌ماند.

نمای کلی:

### closed systems

$$Q - W = \Delta E$$

$$* Q - (W_b + W_{s, per}) = \Delta U + \Delta KE + \Delta PE$$

$\xrightarrow{m(u_2 - u_1)}$

$$* W_b = \int p dv$$

1) Const. p  $W_b = p(v_2 - v_1) = mp(v_2 - v_1)$

2) Const. v  $W_b = 0$

نسبت:  $x = \frac{p_2 v_2}{p_1 v_1}$

$$u = (1-x)u_f + xu_g \quad \left\{ \begin{array}{l} f: \text{sat. liquid} \\ g: \text{sat. vapor} \end{array} \right.$$

از روی نمودارها، دریا از سیستم خارج می‌شود و در آن دریا می‌ماند.  
چرا سیستم همواره بسته است و چرا دریا می‌ماند یا خارج می‌شود

### open systems

علاوه بر جرم و انرژی، در دریا و خروجی جرم دارد و بخشی از انرژی از طریق جرم دریا وارد یا خارج می‌شود.

$$\sum_i \dot{m}_i - \sum_e \dot{m}_e = \frac{dm_{cv}}{dt} \quad \left\{ \begin{array}{l} i: \text{inlet} \\ e: \text{exit} \end{array} \right.$$

CV: Control Volume

$$Q - W_{cv} + \sum_i \dot{m}_i \left( h_i + \frac{1}{2} vel_i^2 + gz_i \right) - \sum_e \dot{m}_e \left( h_e + \frac{1}{2} vel_e^2 + gz_e \right) = \frac{dE_{cv}}{dt}$$

Steady-state, Steady Flow (SSSF),  $\frac{dm_{cv}}{dt} = 0$   
 $\frac{dE_{cv}}{dt} = 0$

$$\rightarrow \dot{m}_i = \dot{m}_e = \dot{m}$$

Single inlet, single exit:  $\frac{\dot{Q}}{\dot{m}} = q$ ,  $\frac{\dot{W}_{cv}}{\dot{m}} = w_{cv}$

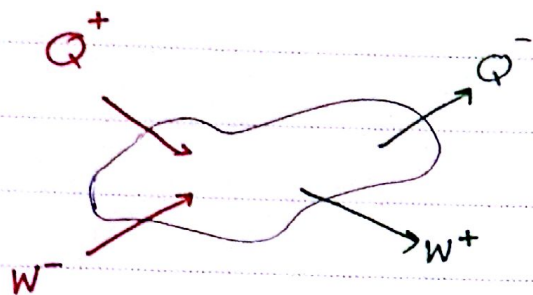
$$q - w_{cv} = (h_e - h_i) + \frac{1}{2} (vel_e^2 - vel_i^2) + g(z_e - z_i)$$

معمولاً از انرژی جنبشی و پتانسیل غافل می‌شوند:  $* q - w_{cv} = h_e - h_i$



Subject

Date



1. Steam tables

2. ideal gas

3. real fluids

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

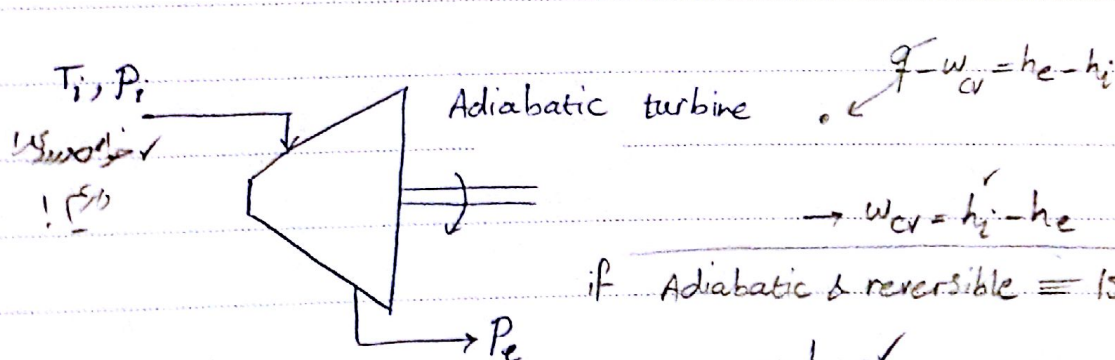
$$C_v^{ig} = \frac{du}{dT} = \text{const.} \rightarrow \Delta u = \int C_v^{ig} dT = C_v^{ig} (T_2 - T_1)$$

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

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

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

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



$$\text{if } x_e = \checkmark \rightarrow h_e = \checkmark$$

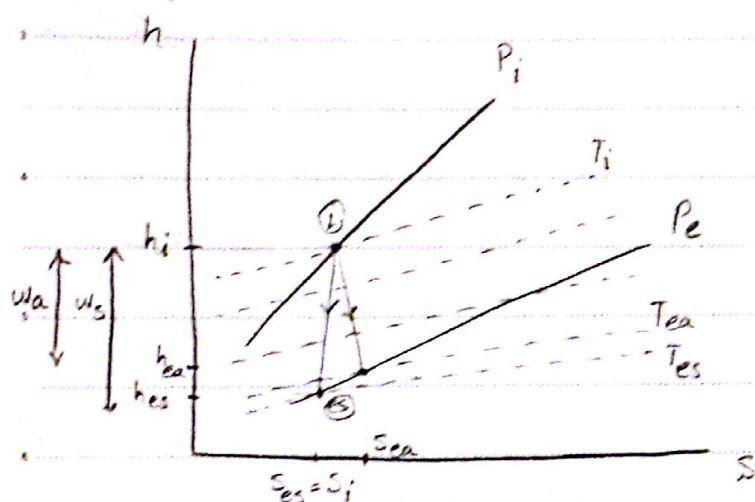
$$\text{if } \eta_T = \checkmark \rightarrow \eta_T = \frac{w_a}{w_s} \left\{ \begin{array}{l} ea \rightarrow a: \text{actual} \\ es \rightarrow s: \text{isentropic} \rightarrow S_{es} = S_i \end{array} \right.$$

$$w_s = h_i - h_{es}$$

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

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

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

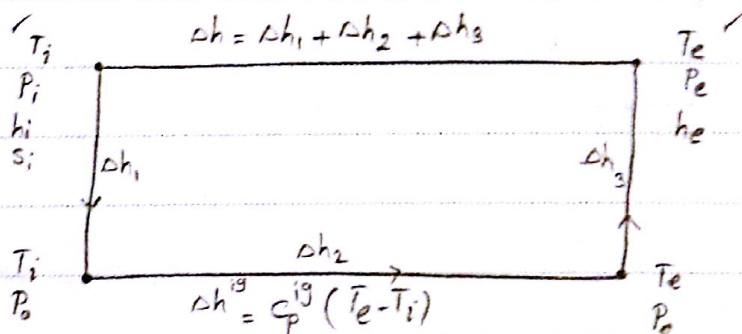


$$\eta = \frac{w_a}{w_s}$$

- real fluid,

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

$R$ : residual



$\Delta h = h_e - h_i = h_e^R - h_i^R + \Delta h^{ig}$ ,  $\Delta s = s_e^R - s_i^R + \Delta s^{ig}$

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

$Z = Z^0 + w Z'$

$\frac{h^R}{RT_c} = \frac{h^0}{RT_c} + w \frac{h'}{RT_c}$  ( $T_r, P_r$ )

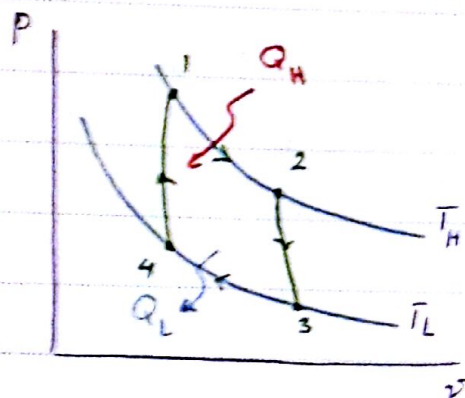
$\frac{s^R}{R} = \frac{s^0}{R} + w \frac{s'}{R}$

$\ln \phi = \ln \phi^0 + w \ln \phi'$ ,  $\phi$  = compressibility factor

اگر دما را ثابت نگه داریم و تراکم را کم کنیم، دما را  $T_H$  نگه داریم و دما را  $T_L$  نگه داریم و دما را  $T_H$  نگه داریم و دما را  $T_L$  نگه داریم.

دما را  $T_H$  نگه داریم و دما را  $T_L$  نگه داریم.

دما را  $T_H$  نگه داریم و دما را  $T_L$  نگه داریم.

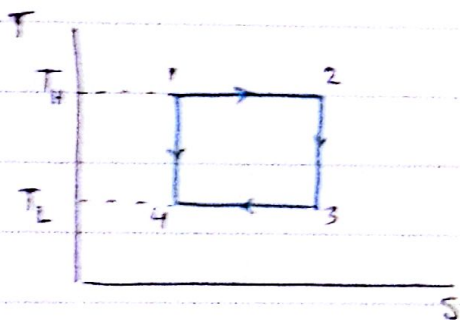


1 → 2 reversible, adiabatic expansion

2 → 3 reversible, isothermal expansion

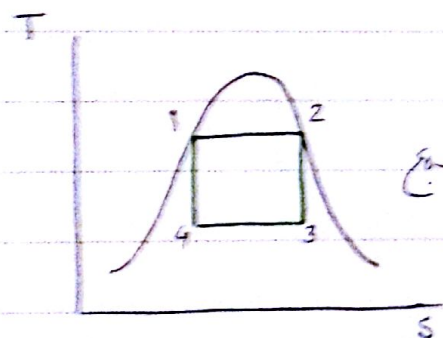
3 → 4 reversible, adiabatic compression

4 → 1 reversible, isothermal compression



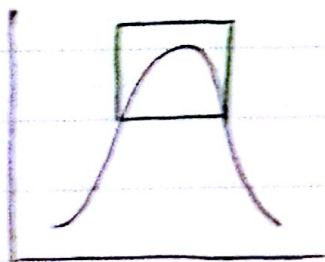
برای افزایش دما را  $T_H$  نگه داریم و دما را  $T_L$  نگه داریم.

معمولاً دما را  $T_H$  نگه داریم و دما را  $T_L$  نگه داریم.



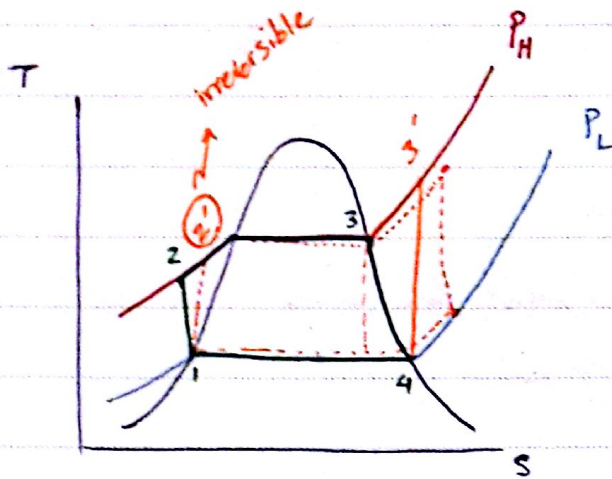
برای دما را  $T_H$  نگه داریم و دما را  $T_L$  نگه داریم.

باید دما را  $T_H$  نگه داریم و دما را  $T_L$  نگه داریم.





مقایسه رانج این سیستم از چرخه رانج استندارد



Rankine cycle:

$$1 \rightarrow 2 \quad \Delta S = 0$$

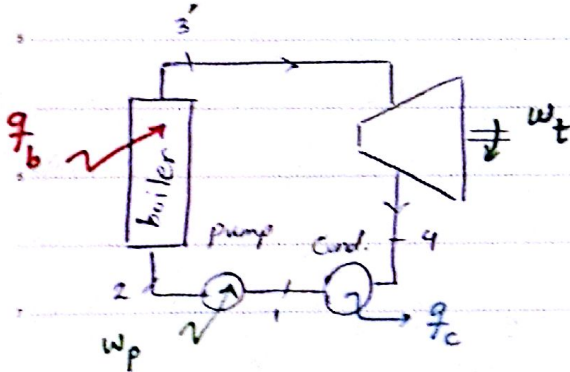
$$2 \rightarrow 3 \quad \Delta P = 0$$

$$3 \rightarrow 4 \quad \Delta S = 0$$

$$4 \rightarrow 1 \quad \Delta P = 0$$

----- real process

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



در این چرخه، ما یک سیال را داریم که در یک دما و فشار مشخصی قرار دارد و ما می‌خواهیم آن را به یک دما و فشار بالاتر برسانیم.

$$q - w = h_2 - h_1$$

① Sat. liq. at  $P_L$

② Sat. liq. at  $P_H$

③  $1 \rightarrow 2$  rev. adiabatic compres.

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

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

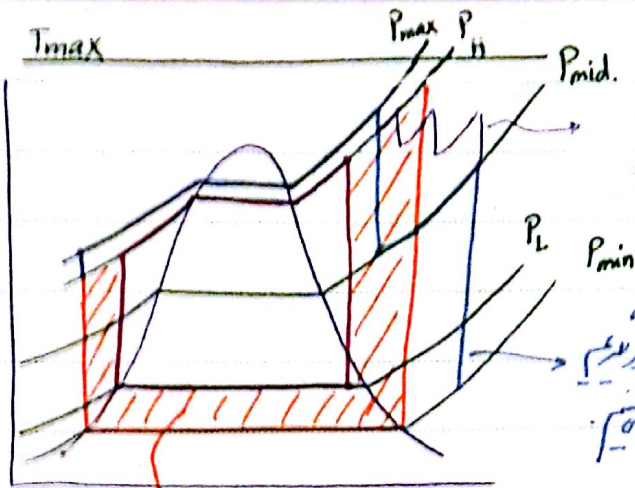
$$\eta_T = \frac{w_a}{w_s}, \quad \eta_c \text{ or } \eta_p = \frac{w_s}{w_a}$$

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

- Turbine:  $q = 0 \rightarrow -w_t = h_4 - h_3 \quad (\textcircled{3} P_H, S_3' = S_4)$

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

در این چرخه، ما یک سیال را داریم که در یک دما و فشار مشخصی قرار دارد و ما می‌خواهیم آن را به یک دما و فشار بالاتر برسانیم.

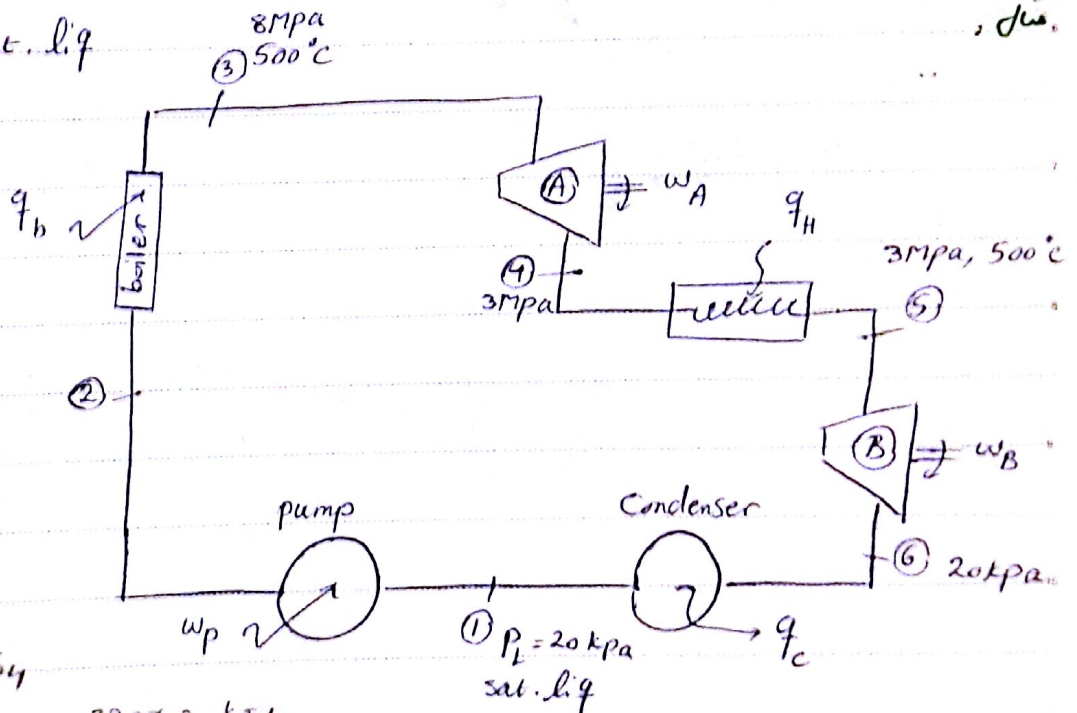


این نمودار به صورت یک نمودار دما-انتروپی (T-s) است که برای تحلیل چرخه رانکین استفاده می‌شود. این نمودار به شما کمک می‌کند تا به راحتی متوجه شوید که چرخه چگونه کار می‌کند و چگونه می‌توان آن را بهینه کرد.

برای تحلیل چرخه رانکین، از این نمودار استفاده می‌کنیم. این نمودار به شما کمک می‌کند تا به راحتی متوجه شوید که چرخه چگونه کار می‌کند و چگونه می‌توان آن را بهینه کرد.

این نمودار به شما کمک می‌کند تا به راحتی متوجه شوید که چرخه چگونه کار می‌کند و چگونه می‌توان آن را بهینه کرد.

- 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)  $P_{min}$
- $w_{net} = ?$      $\eta_{th} = ?$



$$w_{net} = h_3 - h_4, \quad S_3 = S_4$$

$$\textcircled{3} \quad 8 \text{ MPa}, 500^\circ\text{C} \rightarrow h_3 = 3398.3 \text{ kJ/kg}$$

$$S_3 = 6.724 \text{ kJ/kg}\cdot\text{K}$$

$$\textcircled{4} \quad 3 \text{ MPa}, \quad S_3 = S_4 = 6.724 \text{ kJ/kg}\cdot\text{K} \rightarrow \text{super heated vapor} \rightarrow h_4 = 3104.06 \text{ kJ/kg}$$

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



$$q_H = h_5 - h_4$$

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

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

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

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

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

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

$$v = v_f \text{ at } 20 \text{ kPa} = 0.001017 \text{ m}^3/\text{kg}$$

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

$$\rightarrow w_p = -0.001017(8000 - 20) = -8.12 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \rightarrow h_2 = h_1 - w_p = 259.52 \text{ kJ/kg}$$

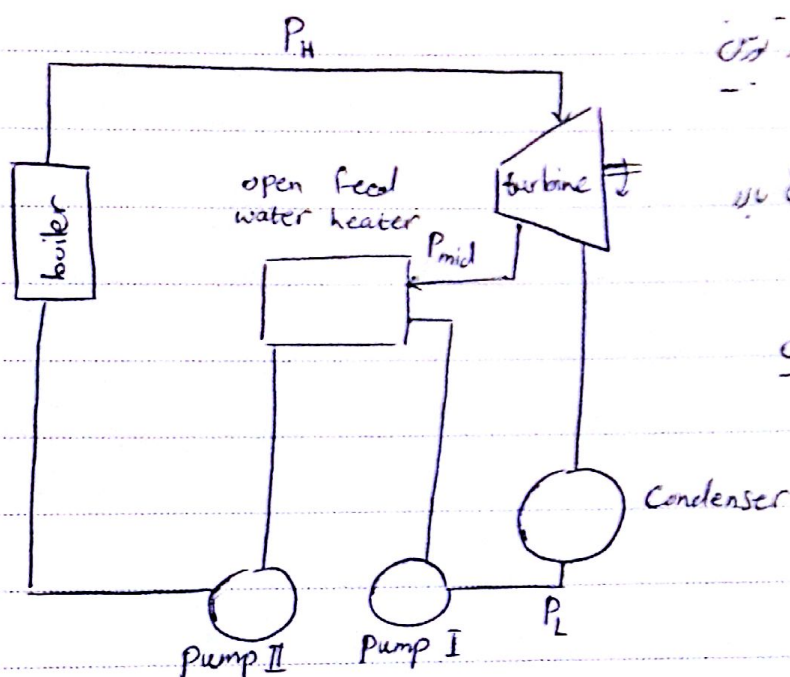
$$q_b = h_3 - h_2 = 3398.3 - 259.52 = 3138.78 \text{ kJ/kg}$$

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

\*! در فرآیند انبساط برای مایع، در بین A و B، دما در بازه ۸۰٪، ۹۰٪، ۹۵٪



برای افزایش دمایان چرخه می‌توان سیکل دوباره boiler را از نو در (regeneration)



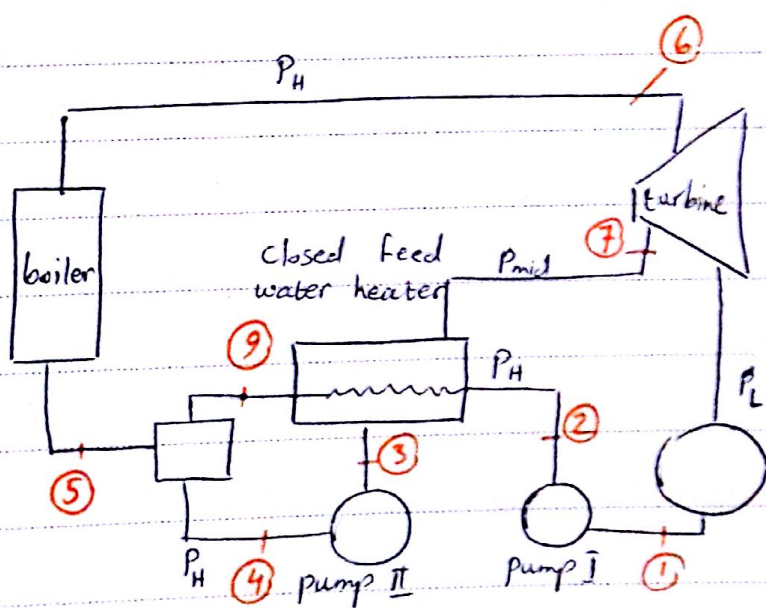
مجموع خروجی در دو آ در دما با بخار خروجی از توربین

خروجی در دو آ در دما با بخار خروجی از توربین

خواهد بود. مثبت به چرخه را افزایش می‌دهد، این

چرخه را به سیکل دارد اما

work output. کمتر است!





$$W_{net} = W_{L1} + W_{L2} + W_{L3} + W_{L4}$$

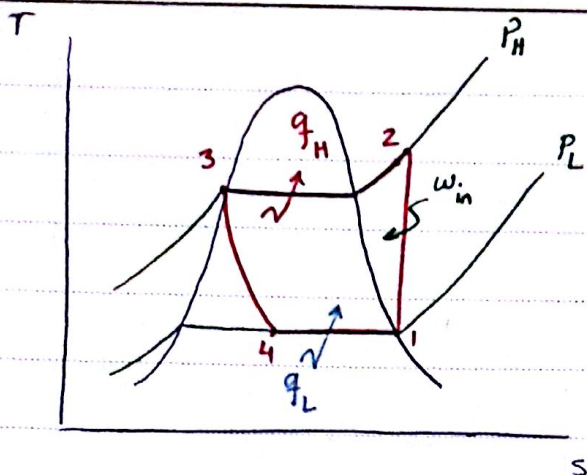
$$w_{PI} = (1-\gamma)(-0.39) \quad , \quad w_{PII} = -0.07 \text{ EJ/kg}$$

$$\rightarrow \eta = 37.7\%$$

and the other side of the road.

✓ Vapor Compression Refrigeration :-





① Sat. vap. at  $P_L$

1→2 adiabatic, reversible expansion

$$\Delta S = 0, S_1 = S_2$$

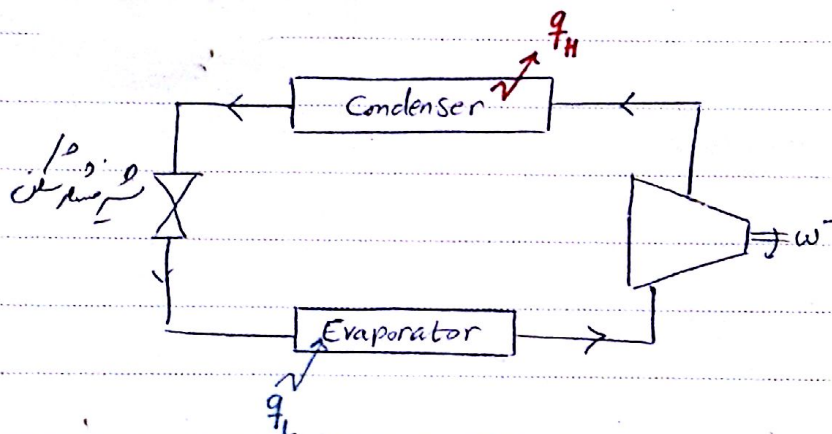
2→3  $\Delta P = 0$

③ Sat. liq. at  $P_H$

3→4 isenthalpic  $h_3 = h_4$

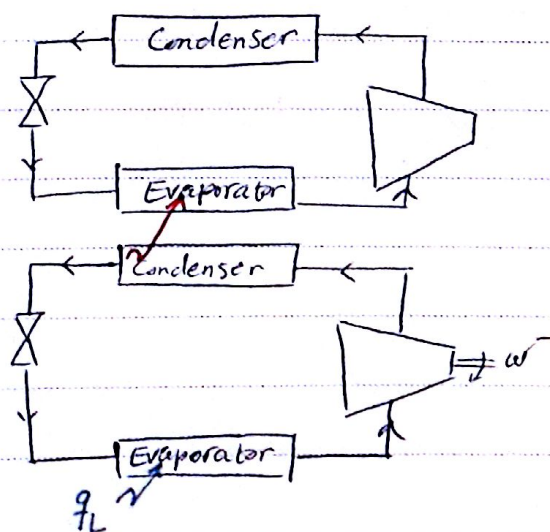
4→1  $\Delta P = 0$

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



### Cascade Refrigeration:

در این سیستم سرمایشی (رایگان) هر دو یونیت جداگانه برای خنک کردن دریا به کار می‌روند.



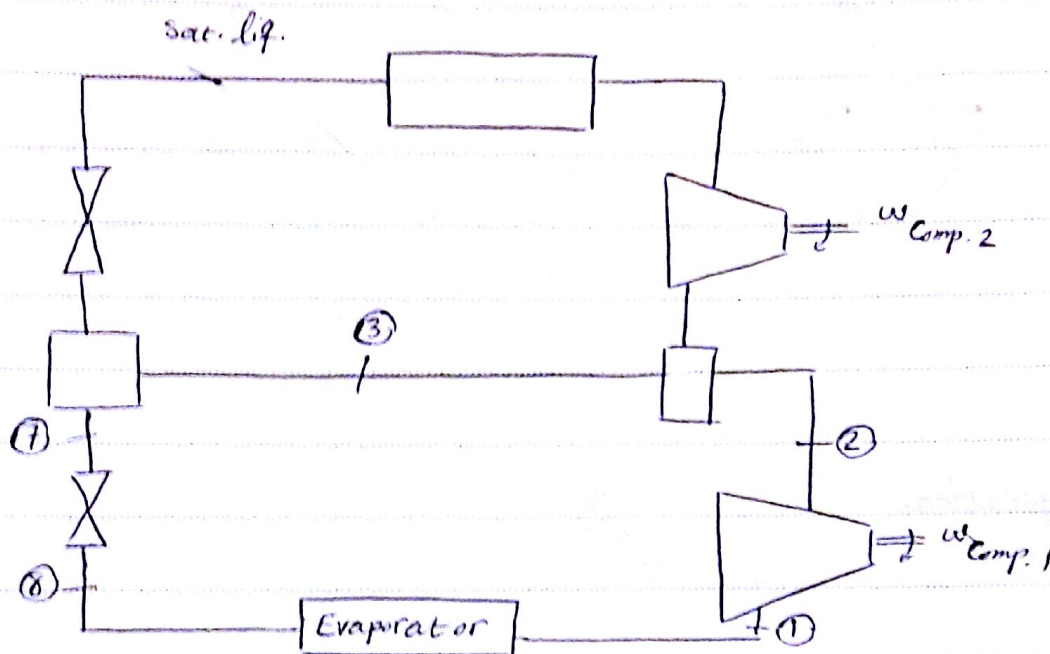
Evaporator خنک کننده می‌شود.

Subject

Date

## Multi Stage Compression:

کونی دیکر از این حوضه میزنند و میزنند



0.95 MPa  
30°C

3

Condenser

11 MPa

$\eta_c = 0.78$

140 kPa  
-10°C

$h_4 = h_3$   
 $P_4 = P_5$

4

Evaporator

Sat. Vap.  
-18.5°C

5

$\dot{Q}_L$

مقال: سیل داخل R-12 است.

کمرچین نی در داخل Compressor

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

$\dot{w}_{Comp}$ ,  $\dot{Q}_L$ ,  $\Delta p$ , Heat gain

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



[illegible]

مردم با وجود این که در نظر خود و خدا با این کار ابدال فرض می کنند بطوری که  $CP$  ثابت باشد

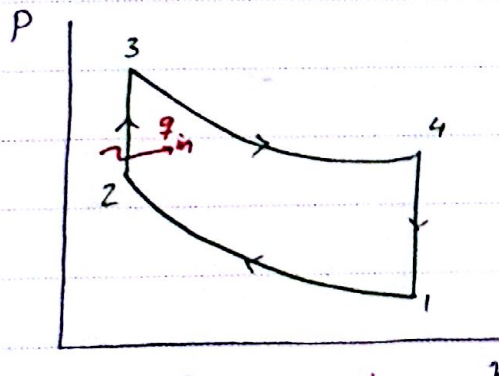
## Gas power cycles:

عمل احسان با انسانه از يك حق صوت مكرر اما در صورتى كه صوت دهوا تا مسازيند، مكرام شوند، عمل ناست بدون

۱۵۱۰ حرمه ۴۸ اصلق و مع اهد که بین بید و کوش<sup>۵</sup> کشته مهر دور. بنابرین هر صبح تراکم بستند باید، و اندامان حرمت نیز بستند.

است (در عرض اول)

- otto cycle:



1-2 reversible, adiabatic compression  $ds = 0$

2→3 Constant volume Combustion  $dv=0$

3→4 reversible adiabatic expansion  $\Delta S=0$

4-21 Constant Volume  $\Delta V = 0$ 

Compression ratio:  $r = \frac{v_1}{v_2}$

$$\eta = \frac{w_{net}}{q_{in}} \quad \times w_{net} = \frac{V_2}{V_1} \text{ for isothermal expansion}$$

Air Standard Assumption:

- Air
- ideal gas
- $C_p = \text{const.}$

isentropic:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \quad \gamma = \frac{C_p}{C_v} \quad \left/ \quad \frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1} \right.$$

$$q - w = \Delta u = C_V^ig (T_2 - T_1)$$

P4PCD  $\rightarrow \int p dv$



Subject \_\_\_\_\_

Date \_\_\_\_\_

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

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

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

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

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

$$v_2 = v_3$$

$$v_4 = v_1$$

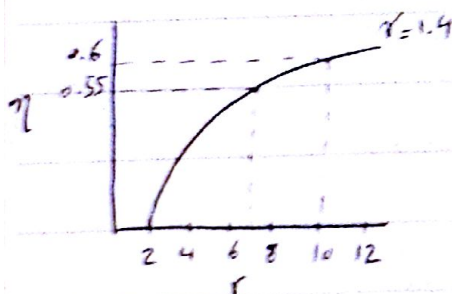
$$\rightarrow \frac{T_1}{T_2} = \frac{T_4}{T_3} \rightarrow \frac{T_4}{T_1} = \frac{T_3}{T_2}$$

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

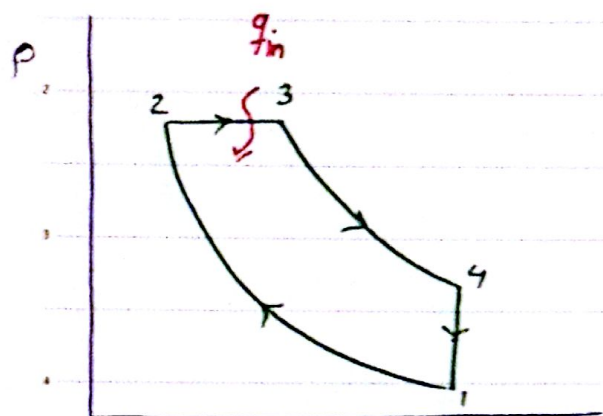
$$\eta_{otto} = 1 - \frac{T_1}{T_2} = 1 - \left( \frac{v_2}{v_1} \right)^{\gamma-1} = 1 - \frac{1}{\left( \frac{v_1}{v_2} \right)^{\gamma-1}}, \quad \frac{v_1}{v_2} = r$$

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

\* در یک چرخه آو کامل حجم و به نسبت به نسبت است.



# - 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 چنانچه چرخه ای است که این چرخه را می توانیم به صورت زیر

نویسند و به صورت برآیند آن را می توانیم به صورت زیر بنویسیم.

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

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

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

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

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

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

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

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

$$V_4 = V_1$$

cut off ratio:  $r_c = \frac{V_3}{V_2} \rightarrow V_3 = r_c V_2$

$$\rightarrow \frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_3}{r_c V_4}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{1}{r_c}\right)^{\gamma-1} \left(\frac{V_3}{V_4}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{1}{r_c}\right)^{\gamma-1} \frac{T_4}{T_3}$$

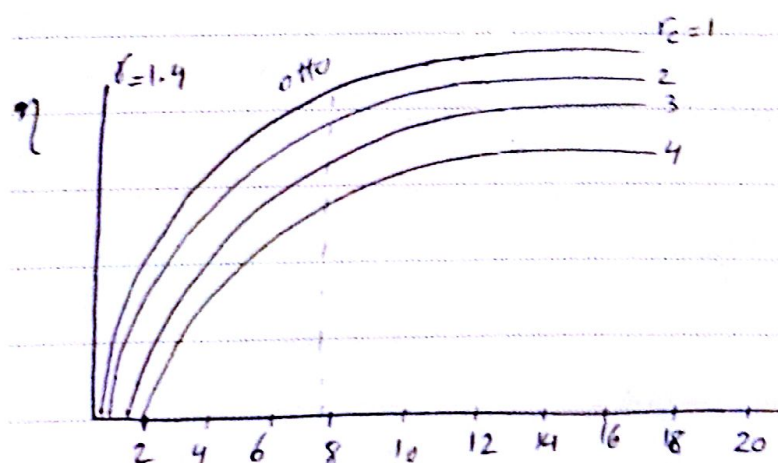
$$\rightarrow \frac{T_3}{T_2} = \frac{1}{r_c^{\gamma-1}} \frac{T_4}{T_1}$$

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

$$P_3 = P_2 \rightarrow \frac{T_3}{T_2} = \frac{P_3 V_3}{P_2 V_2} = \frac{V_3}{V_2} = r_c$$

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

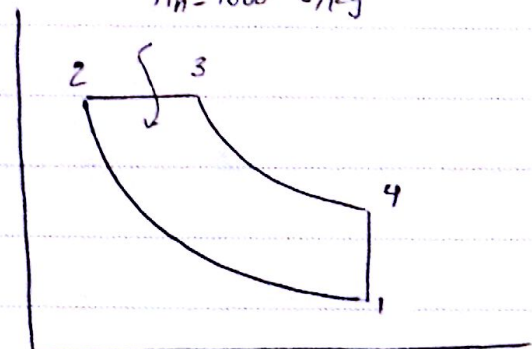
اگر  $r_c = 1$  باشد آنگاه  $\eta_{\text{Diesel}} = 0$  (در حالت کمترین احتراق) خواهد بود. (در حالت کمترین احتراق  $r_c = 1$ )





Diesel

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



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

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

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

$$R = 0.287$$

$$C_v^{ig} = 0.7165$$

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

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

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

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

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

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

$$(p v = R T)$$

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

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

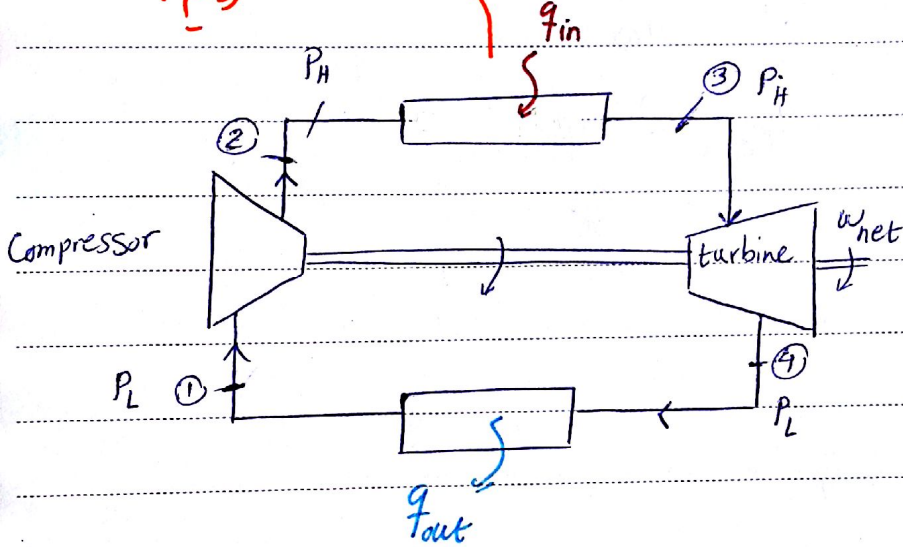
$$T_4 = 1315 \text{ K}, P_4 = 456.3 \text{ kPa}$$

$$q_{41} = C_v^{ig} (T_1 - T_4) = -735.7 \text{ kJ/kg}, w_{net} = q_{net} = \cancel{q_{12}} + \cancel{q_{23}} + \cancel{q_{34}} + \cancel{q_{41}} = 1064.2 \text{ kJ/kg}$$

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

# - Brayton cycle:

۱. گاز خارجی حاصل از احتراق پس از توربین همچنان بالا می‌رود به همین دلیل مبردان از این گازها بعنوان پاشش گرم کن سیکل  
 ۲. در رانندگی Boiler استفاده کرد (حرکتی برقی)  
 ۳. عمل احتراق را باید سبک کرد و دهن جابجایی کرد.



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

2 → 3  $DP = 0$

3 → 4  $\Delta S = 0$

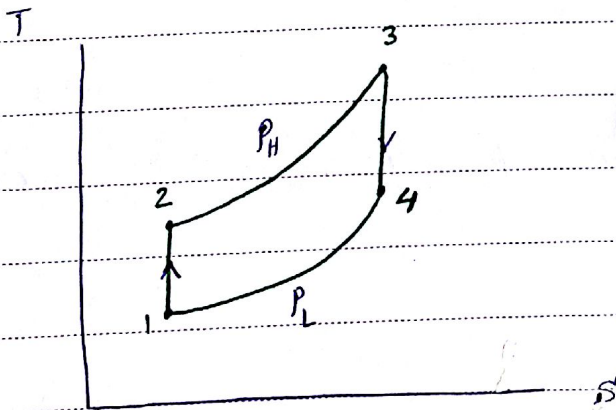
4 → 1  $DP = 0$

$$w_{net} = \overset{+}{w}_{turbine} + \overset{-}{w}_{compressor}$$

air standard assumption

1. ideal gas

2.  $C_p^{ig}$  constant



$$q_w = h_e - h_i$$

1 → 2 isentropic:

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

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



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

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

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

$$\begin{aligned} \Rightarrow \eta_{\text{Brayton}} &= \frac{w_{\text{net}}}{q_{\text{in}}} = \frac{w_{12} + w_{34}}{q_{23}} = \frac{(h_1 - h_2) + (h_3 - h_4)}{h_3 - h_2} = \frac{c_p^{ig} (T_1 - T_2) + c_p^{ig} (T_3 - T_4)}{c_p^{ig} (T_3 - T_2)} \\ &= \frac{(T_3 - T_2) - (T_4 - T_1)}{(T_3 - T_2)} = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2} = 1 - \frac{T_1 \left( \frac{T_4}{T_1} - 1 \right)}{T_2 \left( \frac{T_3}{T_2} - 1 \right)} \end{aligned}$$

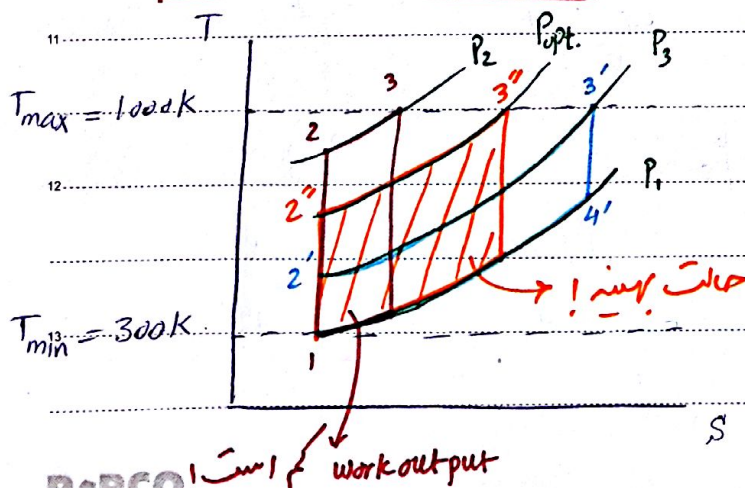
$$\left. \begin{aligned} \frac{T_1}{T_2} &= \left( \frac{P_1}{P_2} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \\ P_1 &= P_4, P_2 = P_3 \end{aligned} \right\} \rightarrow \frac{T_1}{T_2} = \left( \frac{P_4}{P_3} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = \frac{T_4}{T_3} \rightarrow \frac{T_1}{T_2} = \frac{T_4}{T_3} \rightarrow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

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

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

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

باینجین جی. پ. اترس. د. رانجان نر سینگ سدر



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

با توجه به مقدار میل داریم

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

→ روابط فوق را عنوان عین ایت 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 مقدار فازها باید ابتدا معیار محض تعریف کرد. این معیارها می‌تواند به حالت‌های مختلفی باشد؛ مثلاً در

دما و فشار ثابت، انرژی آزاد گیبس باید معیار باشد. بهترین شرایط، شرایطی هستند که از نظر انرژی و ترمودینامیک

$\phi_i$ : فوگاسیتی خالص  
 $\phi_i$ : فوگاسیتی مخلوط  
 $\hat{\phi}_i$ : فوگاسیتی خالص در مخلوط

و برای فاز ایده‌آل داریم:  $\phi_i^{ig} = 1$

- ۱- اگر مقدار جمع ناچیز است:  $\exp \left[ \frac{V_i^{sat,l}}{RT} (P - P_i^{sat}) \right] \approx 1$
- ۲- کار محض فاز ایده‌آل است:  $\phi_i^{sat} = 1, \hat{\phi}_i = 1$
- ۳- جمع محض محلول ایده‌آل است:  $x_i = 1$



با استفاده از فرضیات فوق، رابطه‌ی داده شده‌ی حالت را اول تبدیل می‌کنیم:

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

حالتی که توان  $T \rightarrow$  ترکیب فاز مایع  $\rightarrow$  ترکیب فاز گاز

و به محاسبه‌ی حلال زیر در این فصل می‌پردازیم.

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 نباشند، خواهیم دید که  $\hat{\phi}_i^1$  تابعی از  $T, P$  و  $y_i$  است (real mix. of real gases)

در اینجا با جنبه‌ی حادی حدی و خطا مواجه می‌شویم! پس برای سادگی فرض می‌کنیم  $\hat{\phi}_i^1 = \phi_i$  و نیز تابعی از  $T, P$

است (ideal mix. of real gas) می‌توانیم بگوییم خطا مواجه می‌شویم و برای سادگی بیشتر همان فرض می‌کنیم  $\hat{\phi}_i^1 = 1$

(ideal gas)

در حالت راست‌شمار،  $\hat{\phi}_i^1$  تابعی از  $T, P$  است و بار دیگر تمام تابع آهسته

حالت را به شکل اصلاح شده‌ی صورت زیر است (معدل شرایع ال)

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

$\rightarrow x_i, T$

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

اخراج

معادلات

$$\begin{cases} \hat{f}_i^v = \hat{f}_i^l & i=1, \dots, n \\ \mu_i^v = \mu_i^l & i=1, \dots, n \end{cases}$$

معادلات ترمودینامیک:

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

سیستم بسته، ساکن

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

از این سه خصوصیت مخصوص را با  $U$  و خصوصیت کم را با  $nU$  می‌نویسیم  $(nV, V, nS, S, nH, H)$

$$\begin{aligned} \rightarrow Q - W_b = \Delta nU &\rightarrow \begin{cases} \delta Q - \delta W_b = d(nU) \\ \delta Q = T d(nS) \\ \delta W_b = p d(nV) \end{cases} \rightarrow \begin{cases} d(nU) = T d(nS) - p d(nV) \\ dU = T dS - p dV \end{cases} \end{aligned}$$

(میانبر نسبت به  $U$ )

ماتریک اول گیبس

(ماتریک بنیادین ترمودینامیک)

$$H = U + pV$$

$$G = H - TS$$

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

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

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

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

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

از روی این روابط می‌توانیم معادلات تعادل را بدست می‌آوریم و روابط گیبس

از اینجا، باید به دست آوردن دما و فشار ساده تر است، رابطه گیبس

بسیار حدود استاندارد ترمودینامیک



$$1. \Delta(nU) = Q - W \rightarrow d(nU) = \delta Q - \delta W \rightarrow d(nU) = \delta Q - p d(nV)$$

$$2. * d(nS) \geq \frac{\delta Q}{T} \Rightarrow d(nU) \leq T d(nS) - p d(nV) \\ \rightarrow d(nU) - T d(nS) + p d(nV) \leq 0$$

3. 1. Isolated system,  $nV = \text{const} \rightarrow$  در درجی و خارجی حرکات ندارد.

4. ,  $nU = \text{const}$

$$5. \left. \begin{array}{l} \delta Q = 0 \\ \delta W = 0 \end{array} \right\} \rightarrow \delta W = p d(nV) = 0$$

$$6. -T d(nS) \leq 0 \rightarrow d(nS)_{nV, nU} \geq 0 \rightarrow$$

در سیستم‌هایی که تحت شرایط  $U, V$  ثابت قرار دارند، مقدار توانی  
تغییر می‌کند که آن‌ها در سیستم به حداکثر خود می‌رسد.

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

$$8. d(nU) - T d(nS) + p d(nV) \leq 0 \rightarrow d(nU) - T d(nS) \leq 0$$

$$9. nA = nU - T nS \rightarrow d(nA) = d(nU) - T d(nS) - nS dT$$

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

$$10. \rightarrow \boxed{\Delta(nA)_{T, nV} \leq 0} \rightarrow$$

در شرایط  $T, V$  ثابت، فرآیندهایی که به جهت تعادل می‌روند که انرژی آزاد هلمهولتز  
آن‌ها حداقل گردد.

11. طبیعتاً ما به عنوان معیار تعادل را در شرایط مختلف تعریف می‌کنیم و به دست آورده:

$$12. \Delta(nG)_{T, P} \leq 0$$

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

$$13. \Delta(nS)_{nH, P} \geq 0$$

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

← جمع بندی: معیارهای تعادل

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

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

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

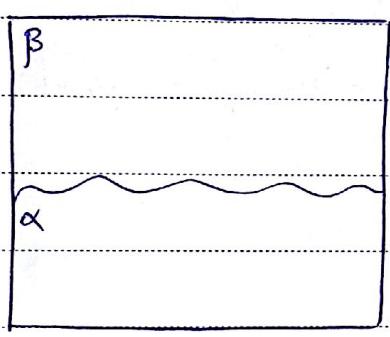
$$** d(nG)_{T, P} = 0$$

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

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

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

حال به بررسی تعادل 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  $\rightarrow d(nG) = (G^\alpha - G^\beta)dn^\alpha + n^\beta dG^\beta + n^\alpha dG^\alpha = 0$

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

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

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

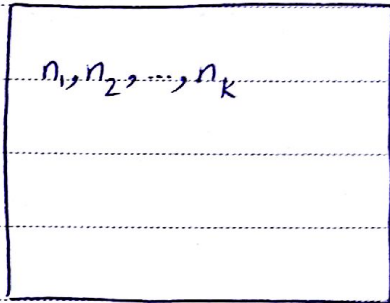
at  $T, P = \text{const.} \rightarrow dG^\alpha_{T, P} = 0, dG^\beta_{T, P} = 0 \Rightarrow (G^\alpha - G^\beta)dn^\alpha = 0 \Rightarrow \boxed{G^\alpha = G^\beta}$

همواره تعدادی از مایع می‌توانند به بخار تبدیل شوند و برعکس.



مبنای در حالت تعادل (در  $P, T$  ثابت) هیچ خصوصی در دو فاز برابر نیستند به جز انرژی آزاد گیبس.

حالت اگر سیستم خود خنثی باشد، داریم:



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

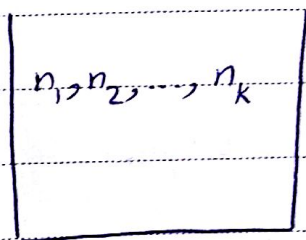
مانوشن (تجرباتی) برای این سیستم داریم:

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

چون این سیستم متباین است و دالان یکدیگر رخ نموده، تغییری در مقدار مول ها ای بر عکس (تعداد مول ها ثابت است)

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

تجرباتی (۱) و (۲)  $\rightarrow \left[ \frac{\partial(nG)}{\partial p} \right]_{T,n} = nV, \left[ \frac{\partial(nG)}{\partial T} \right]_{P,n} = -nS$



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

حالت اگر سیستم باز:

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

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

\* حال تائیس سیمای خودی را بصورت زیر تعریف می‌کنیم:

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

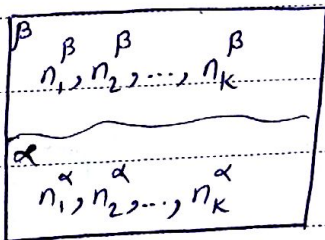
$$\Rightarrow d(nG) = (nV)dp - (nS)dT + \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i$$

\* همچنین برای مخالف تائیس سیمای خودی (با توجه به معیارهای مختلف) بصورت زیر هستند:

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

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

9. حال سیستم دو فاز را در نظر بگیریم:



10. برای این سیستم که دو فاز را برای هر فاز جداگانه می‌نویسیم:

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

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



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

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

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

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

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

$$\text{در حالت تعادل: } \sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \sum_i \mu_i^\beta dn_i^\beta = 0, \quad dn_i^\alpha = -dn_i^\beta$$

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

حال به دنبال مدلی هستیم که بتوانیم تانسین شیمیایی خود را به  $P$  و  $T$  و ترکیب خواص ربط داده و مقدار آن را بیابیم

ساده ترین مدل برای اینکار این است که فاز گاز را فاز ایده آل در نظر بگیریم، فاز مایع را محلول ایده آل فرض کنیم

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

نمایان برای این تانسین شیمیایی خود را باید بتوانیم تابعی برای  $nG$  بیابیم

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

# The ideal gas mixture:

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

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

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

از این پس از غارها زیر استفاده می‌کنیم

$M$  = خصوصیات مخلوط

$M_i$  = خصوصیات خردی خاص

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

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

قضیه لیندین را بصورت زیر بیان می‌کنیم

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

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

$$nG^{ig} = ?$$

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

$$H^{ig} = ?$$

$$S^{ig} = ?$$

$$nG^{ig} = ?$$

$$1) H^{ig} :$$

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 ایده‌آل  $H$  فقط تابعی از دماست و به  $P$  وابسته نیست



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

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  $M$  هست  $S$  را در نظر بگیرید.

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

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

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

با استفاده از (7) :

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

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

حالا می توانیم رابطه (5)، (8) را در رابطه  $G^ig = H^ig - TS^ig$  جایگزین کنیم:

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

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

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

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

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

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

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

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

مشتق از جمله نسبت به  $n_i$  صورت می گیرد

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

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

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

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

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

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

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



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 مشابه داشته باشند مثل  $n-C_4$  و  $n-C_8$  و  $n-C_{10}$ ).

id

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

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

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

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

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

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

می‌دانیم در حالت تعادل داریم:

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

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

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

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

$$G_i^g(T, P)$$

حل به روش آنتالپی

$$dG = -SdT + Vdp \Rightarrow dG_i^g = -S_i^g dT + V_i^g dp$$

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

در حالت بن سار  $P_i^{sat}$  از رابطه فوق سوال می‌شود.

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

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

محاسبه آنتالپی از آنتالپی در حالت بن سار و خصوصیات فیزیکی صرف نظر نمی‌کنیم.

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

$$\xrightarrow{\text{حالتی (1), (2), (3)}} RT \ln \frac{y_i}{x_i} = RT \ln \left( \frac{P_i^{sat}}{P} \right) + G_i^l(T, P_i^{sat}) - G_i^g(T, P_i^{sat}) \quad (4)$$

$$\rightarrow RT \ln \frac{y_i}{x_i} = RT \ln \frac{P_i^{sat}}{P} \quad (5) \quad \left( G_i^l(T, P_i^{sat}) = G_i^g(T, P_i^{sat}) \right)$$

در حالت بن سار و در حالت بن سار و در حالت بن سار

$$\rightarrow y_i P = x_i P_i^{sat} \quad i=1, \dots, N \quad (6) \quad \text{د قانون راولی}$$

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 غرضه بنزين، تولوين و ايثيل بنزين

|                  | A       | B       | C      |
|------------------|---------|---------|--------|
| 1) Benzene       | 13.8858 | 2788.51 | 220.79 |
| 2) Toluene       | 13.9987 | 3076.52 | 219.48 |
| 3) Ethyl benzene | 14.0045 | 3279.47 | 213.20 |

a) Bubble pressure:

$$\left. \begin{array}{l} t = 110^\circ \text{C} \\ x_1 = 0.22 \\ x_2 = 0.37 \\ x_3 = 0.41 \end{array} \right\} \rightarrow \begin{array}{l} P = ? \\ y_k = ? \end{array}$$

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

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

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

| Comp. | $x_k$ | $P_k^{sat}$ (kPa)        | $y_k P_k^{sat}$ | $y_k = \frac{x_k P_k^{sat}}{\sum x_k P_k^{sat}}$ |
|-------|-------|--------------------------|-----------------|--|
| 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  |
|       |       | $P = 107.75 \text{ kPa}$ |                 | 1.000  |

b) Dew pressure:

$t = 105^\circ\text{C}$   
 $y_1 = 0.45$   
 $y_2 = 0.32$   
 $y_3 = 0.23$

$P = ?$   
 $x_k = ?$

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

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

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

| Comp. | $y_k$ | calculate $P_k^{sat}$ | $y_k / P_k^{sat}$            | $x_k = \frac{y_k / P_k^{sat}}{\sum \frac{y_k}{P_k^{sat}}}$ |
|-------|-------|-----------------------|------------------------------|--|
| 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                           |

$P = 86.21 \text{ kPa}$



1. vapor phase : ig  
 2. liquid phase : id  
 3. poynting factor = 1

✓ یاد داری :

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

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

ادامک شال قبل :

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  $P_k^{\text{sat}}$

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

4. Check  $\sum y_k = 1$

YES  
 DONE!

NO

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

\* select a key component i (یکبار از اجزاء را به گونه انتخاب کنیم که سبب برآیند خرد)

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

\*  $\alpha_{ki}$  = Relative Volatility (خرد  $\alpha_{ki}$  و فرارتر است)  $\rightarrow \alpha_{ki} = \frac{P_k^{sat}}{P_i^{sat}}$  if  $\alpha_{ki} > 1$  ?  $\alpha$

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

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

۶ اجزاء را در نظر بگیرید:  $t_0 = \sum x_k t_k^{sat}$ ,  $t_k^{sat} = \frac{B_k}{A_k - \ln P} - C_k \quad (IV)$   
 (در  $P$  از برآیند خرد  $k$  حاصل شده استفاده می‌کنیم)

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  $t_i$ :  $t = \frac{B_i}{A_i - \ln P_i^{sat}} - C_i \quad (V)$

6. check if  $t = t_0$





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

$x_1 = 0.47$

$x_2 = 0.18$

$x_3 = 0.35$

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                   |
| $t(\text{using IV})$   | 92.73  | 94.27  | 92.99  | 93.04 $^\circ\text{C}$ ✓ |

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 |

$$\sigma_{\sum x_k} \rightarrow T = 105.65 \rightarrow \sum x_k = 1.000 \quad \checkmark$$



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

برای نوشتن برنامه در MATLAB :

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

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

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

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

2. pick a key component i:

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

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

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

$$6. \quad \text{check } |t - t_o| < 0.01$$

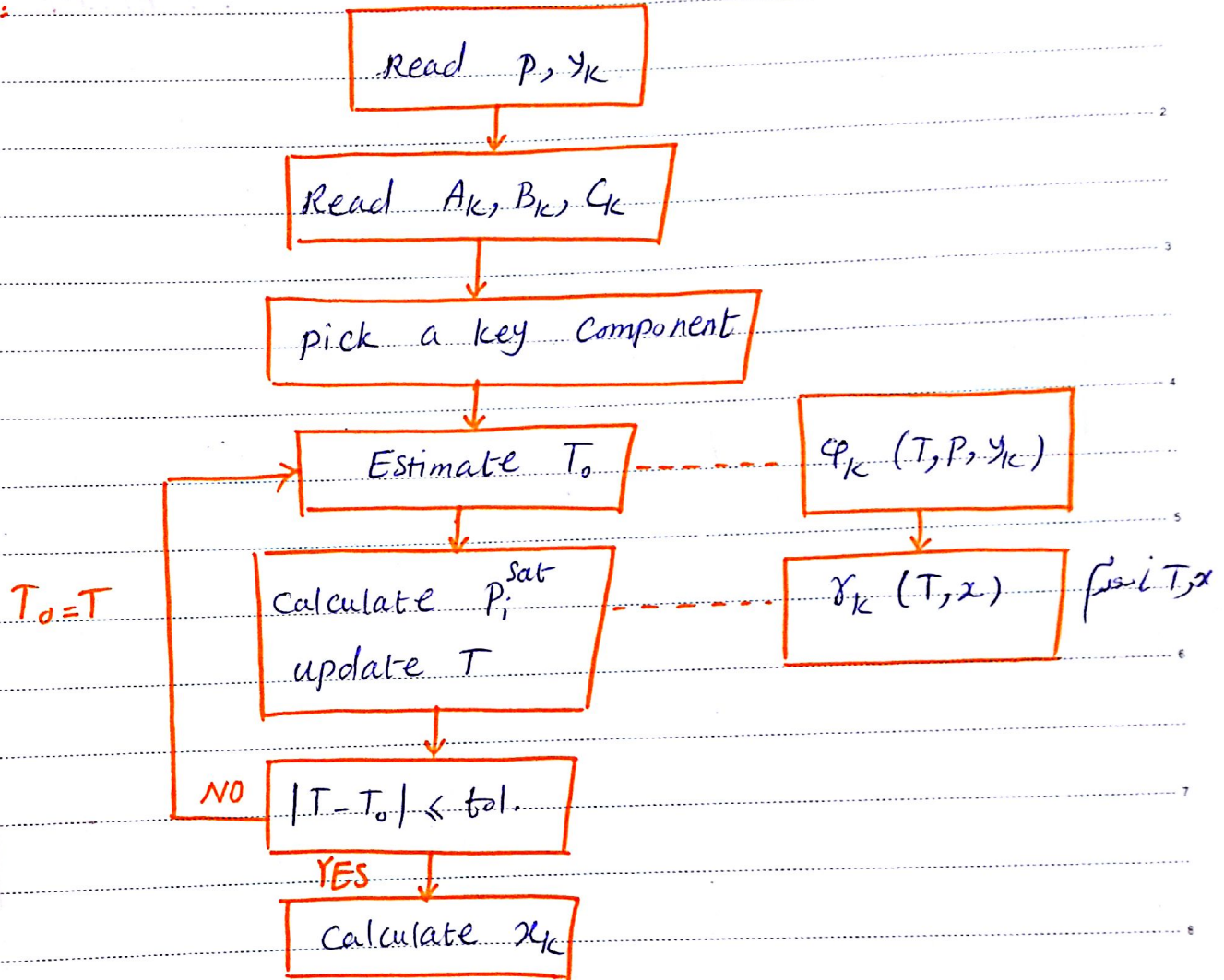
NO

$t_o = t$

YES

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

Dew T :

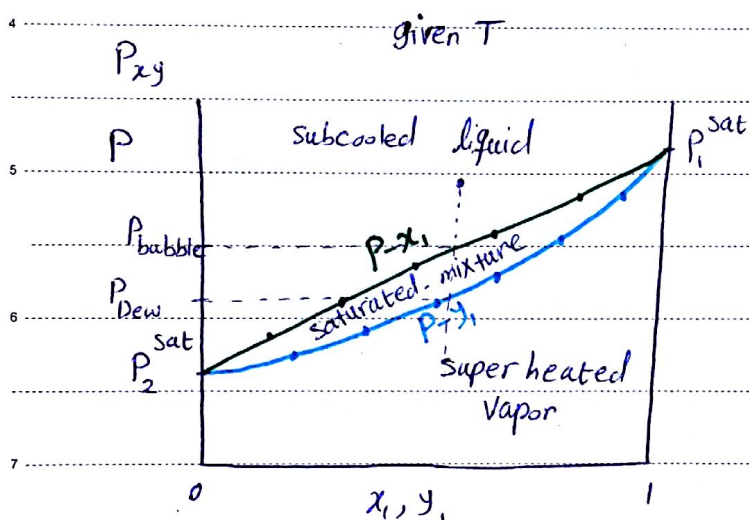




$$1. y_i P = x_i P_i^{\text{sat}} \quad i=1, \dots, n$$

$$2. \ln P_i^{\text{sat}} = A_i - \frac{B_i}{C_i + t}$$

3. **Binary systems:**  $x_1 + x_2 = 1$   
 $y_1 + y_2 = 1$



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

$$P = y_1 P + y_2 P$$

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

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

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

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

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

10. 1. pick a  $P$  between  $P_1^{\text{sat}}$ ,  $P_2^{\text{sat}}$

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

11. **Bubble pressure:**

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

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

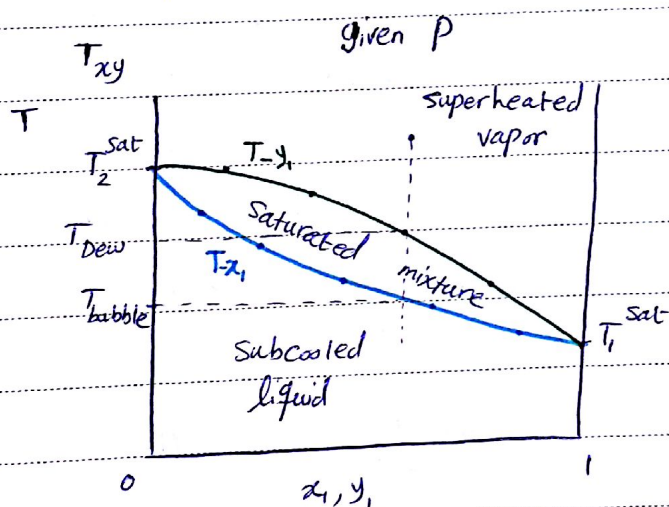
## Dew pressure:

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

$$x_1 = ?$$

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

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



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

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

## Bubble Temperature:

$$P = \checkmark \rightarrow T = ?$$

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

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

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



# 1 - Dew Temperature:

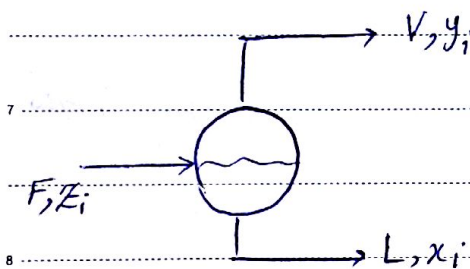
$$\left. \begin{array}{l} P = \checkmark \\ y_1 = \checkmark \end{array} \right\} \rightarrow T = ?$$

$$P = \frac{x_1 P_1^{\text{sat}}}{y_1} = \frac{x_2 P_2^{\text{sat}}}{y_2} = \frac{(1-x_1) P_2^{\text{sat}}}{y_2} \rightarrow \frac{x_1}{1-x_1} = \frac{P_2^{\text{sat}} y_1}{P_1^{\text{sat}} y_2} = \frac{y_1}{y_2} \alpha_{21}^{\checkmark}$$

$$\rightarrow x_1 = \frac{\frac{y_1}{y_2} \alpha_{21}}{1 + \frac{y_1}{y_2} \alpha_{21}} = \checkmark$$

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

## Flash vaporization calculation:



$$\text{overall Balance: } F = L + V$$

$$\text{Material Balance: } Z_i F = x_i L + y_i V \quad i=1, \dots, k$$

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

$$\text{if } F=1, \quad L+V=1$$

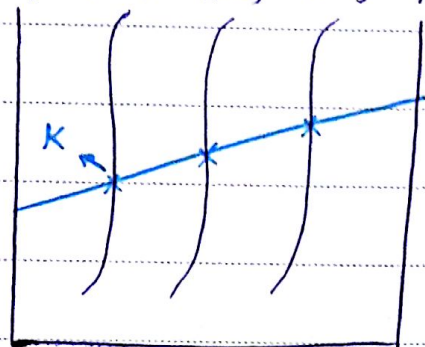
$$Z_i = x_i(1-V) + y_i V$$

$$\# \text{ K-value: } y_i P = x_i P_i^{\text{sat}}$$

$$y_i = K_i x_i \quad \left\{ \rightarrow K_i = \frac{P_i^{\text{sat}}}{P} \right.$$

تعريف K-value

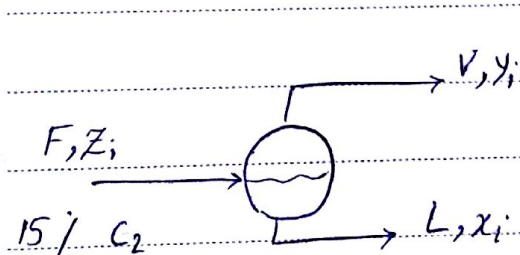
P(psi) n-C<sub>4</sub> n-C<sub>3</sub> n-C<sub>5</sub> T(°F)



... .. K<sub>i</sub> ...

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

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



15% C<sub>2</sub>  
20% C<sub>3</sub>  
60% i-C<sub>4</sub>  
5% n-C<sub>4</sub>  
80°F

L = 0.75  
V = 0.25  
P = ?

100 psi, 80°F

| 1. select a P  | Comp.            | Z <sub>i</sub> | K <sub>i</sub> | y <sub>i</sub> = $\frac{Z_i K_i}{1 + V(K_i - 1)}$ |
|--|------------------|----------------|----------------|---|
| 2. obtain K <sub>i</sub>                             | C <sub>2</sub>   | 0.15           | 4.5            | 0.3600  |
| 3. y <sub>i</sub> = $\frac{Z_i K_i}{1 + V(K_i - 1)}$ | C <sub>3</sub>   | 0.2            | 1.47           | 0.2631  |
| 4. check if $\sum y_i \approx 1$                     | 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 بیان دلائل انحراف فاز از فاز ایده‌آل از ضریب فعالیت استفاده می‌کنیم. برای بیان دلائل انحراف فاز جامد از

محلول ایده‌آل ضریب فعالیت را به کار می‌بریم

$$\begin{aligned} \varphi_i &: f(T, P) = \text{فشاری خالص} \\ \varphi_i &: f(T, P, y_i) = \text{ضریب فعالیت} \\ \hat{\varphi}_i &: f(T, P, y_i) = \text{ضریب فعالیت در محلول} \end{aligned}$$

مقادیر ضریب فعالیت را می‌توان با استفاده از معادله‌ای حالت مناسب بدست آورد

✓ خصوصیت خرد

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

خصوصیت خرد بنابر خصوصیات زیر در محلول هستند

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

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

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

\* اگر خصوصیت غرضی را داشته باشیم، به داشتن سرمدی اجزا، در انجم خصوصیت مخلوط را بصورت زیر می بینیم:

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

\* در مورد مخلوط ایده آل، خصوصیت غرضی در خصوصیت غرضی حاصل می شود.

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

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

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

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

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

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

$$\text{حاصل از (2) و (3) و (4) به (2) می آوریم: } ndM + M dn = n \left( \frac{\partial M}{\partial p} \right)_{T,x} dp + n \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_{p,x} dT + \sum \bar{M}_i (x_i dn + n dx_i)$$

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

از اینجا که  $dn$  می توانیم در برابر بگذاریم و حاصل را مختصر می کنیم، به دست می آوریم، شرط فوق را می توانیم به عبارت دیگر حاصل

هر دو برابر صفر باشد.

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

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



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

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

$$3. \xrightarrow{(5) \text{ و } \checkmark} \left( \frac{\partial M}{\partial P} \right)_{T,x} dP + \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_{P,x} dT - \sum x_i d\bar{M}_i = 0 \quad \text{"Gibbs-Duhem"}$$

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

$$* y_i P = \gamma_i x_i P_i^{\text{sat}} \quad \text{"موازن اصلاح شده رانل"}$$

$$6. dG = VdP - SdT$$

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

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

$$\text{real Fluid: } dG = RT d \ln f \quad (2) \quad \rightarrow \text{معادله از مسیر رانل (نویسنده)}$$

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

$$* \text{تعریف: } \phi \equiv \frac{f}{P}, \quad \text{مقیاس: } G - G^{ig} = G^R$$

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

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

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

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

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 این ها در جدول موجود است.

در حالت موجود است

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

در حالت موجود است

Fugacity and fugacity coefficient of component i in mixture

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

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

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

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

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

for real gas:  $\boxed{d\bar{G}_i = RT d \ln \hat{f}_i}$  نویسندگی خود را در اینجا

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

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



$d\bar{G}_i = RT d \ln \hat{f}_i \quad (1)$   
 $d\bar{G}_i^{ig} = RT d \ln y_i P \quad (2)$

$\rightarrow$  تابع مولان نسبت فوقاستیه دمای از فشار خونی واقع است.

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

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

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

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

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

این رابطه نوع  $\rightarrow$  رابطه را باید بدست آمده اند

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

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

نسبت  $\ln \phi$  یک خصوصیت خونی است

حال برای میسج  $\phi_i$  به عبارتی حالت (EOS) نیاز داریم و برای میسج  $\phi$  باید از موازن اصول

(mixing rules) استفاده کنیم و برای میسج  $\hat{\phi}_i$  به استناد از  $\phi_i$  و  $\phi$  به راجعه میزنیم میسج را انجام دهیم

$$\sqrt{q_i}: dG_i = RT d \ln f_i \quad (1)$$

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

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

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

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

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

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

حال برای سبک حاصل استرال بار از این معادله حالت و داده های تجربی استفاده کنیم

$$\textcircled{1} pV_i = Z_i RT, \quad Z = Z(T_r, P_r) \quad \text{Tables or Figures}$$

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

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

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

با سبک استرال ها فوق صحبت میکنیم، حاصل  $\ln q^\circ$  و  $\ln q'$  بر حسب  $T_r$  و  $P_r$  و این جدول عنوان تابع 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 شروع کار می باشد با توجه به حالت  $P$  و  $V$  در این معادله  $P$  و  $V$  را باید با جایگزینی  $P$  و  $V$  از معادله ای که خواهم داشت.

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

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

\* فرم  $Z$  در peng-Robinson  $Z$  
$$Z^3 + (B-1)Z^2 + (A-3B^2-2B)Z + (B^3+B^2-AB) = 0$$
  
 { Small root, liquid phase  
 { large root: vapor phase

ماحول صدارت درجہ ۲ ریاستیں ہیں، از ریسی کوکٹر سے مقدار  $q_i$  کی خارج، از ریسی کوکٹر سے مقدار  $q_i$  کی خارج، از ریسی کوکٹر سے مقدار  $q_i$  کی خارج۔  
 برای خارج کردن درجه ۲ ریاستها، از ریسی کوکٹر مقدار  $q_i$  را خارج می‌کنیم، از ریسی کوکٹر مقدار  $q_i$  را خارج می‌کنیم، از ریسی کوکٹر مقدار  $q_i$  را خارج می‌کنیم.

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

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

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

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

$\hat{q}_i$ : real mixture of real gases فرض شده  
 $q_i$ : ideal mixture of real gases فرض شده  
 $q_i^{ig} = 1$ : ideal mixture of ideal gases فرض شده

$\sqrt{q}$ :

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

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

این معادله برای محاسبه فشار است. حال آنکه ما برای محاسبه این کمیت (پرسش ۱۲) در محاسبه حالت ایده‌آل استفاده می‌کنیم.

(ملاحظات!)



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

$$Z = \frac{PV}{RT} \rightarrow Z^3 + (B-1)Z^2 + (A-3B^2-2B)Z + (B^3+B^2-AB) = 0$$

3 برای یافتن  $a_M$  و  $b_M$  نیاز به قوانین اختلاط داریم (a) ناسازگاری بین مولکول، b ناسازگاری از حجم مولکول ها می باشد)

4 - Mixing rules (classic mixing rules):

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

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

$$a_{ij} = a_{ji} = (a_{ii} a_{jj})^{1/2} (1 - k_{ij}) \quad , \quad \begin{cases} a_{ii} = a_i & (\text{pure component}) \\ k_{ij}: & \text{binary interaction parameters} \end{cases}$$

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

↳ از لحاظ آرایش درست می آید

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

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

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

Virial equation for mixtures:

$$b_p = \frac{B_M P}{RT} \xrightarrow{\text{Mixing rules}} \left\{ \begin{aligned} B_M &= \sum_i \sum_j y_i y_j B_{ij} \quad , \quad B_{ij} = B_{ji} \\ B_{ii} &= B_i \quad (\text{for pure species}) \\ \frac{B_i P_{ci}}{RT_{ci}} &= B^0 + w_i B^1 \quad \left\{ \begin{aligned} B^0 &= 0.083 - \frac{0.422}{T_{ri}^{1.6}} \\ B^1 &= 0.139 - \frac{0.172}{T_{ri}^{4.2}} \\ T_{ri} &= T/T_{ci} \end{aligned} \right. \end{aligned} \right.$$

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



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

1. ideal gas,  $\hat{\phi}_i = 1.0$

2. ideal mixture of real gases:  $\phi_i: T, P$

3. real mixture of real gases:  $\hat{\phi}_i: T, P, y_i$

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

اگر خواهم اعرف فاز مایع را نیز نسبت به محلول ایده آل «نظر کنیم» داریم

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

موازن در روابط مایع با جابجایی کردن  $x$  به جای  $y$ ، مولان  $\hat{\phi}_i^l$  را می‌سبب کرد و بر سر ضرایب جابجایی نیز می‌توانست

حواظ باشید (approach  $\phi-\phi$ ) این کار سگرم دارد این است که با خطای زیادی همراه است. به همین دلیل برای بررسی

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

بین منحن ایده آل به معروف خواص اقزونی (اضافه) می‌زنیم.   
 اعرف رفتار بخار از رفتار گاز ایده آل  $\rightarrow$  (خواص اقزونی مانده)  $M^R = M - M^{\text{id}}$  می‌زنیم

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

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

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



\* خواص اقنونی انحراف استاندارد را از رفتار محلول ایده‌آل می‌توان نوشت:

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

از قبل به یاد داریم:

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

$$\left. \begin{aligned} G_i &= RT \ln f_i + \theta_1(T) \\ \bar{G}_i &= RT \ln \hat{f}_i + \theta_2(T) \end{aligned} \right\}$$

در حالت کمبود به نسبت یک می‌توانیم بنویسیم  $G_i = \bar{G}_i$  به عبارتی برابر  $\theta_1 = \theta_2$  و  $\theta$  همان ثابت پیچیده است.

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

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

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

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

بنابراین  $\frac{G^E}{RT}$  به خصوصه‌خیزی است. پس شرط زیر باید برقرار باشد:

$$\left. \begin{aligned} \frac{G^E}{RT} &= \sum x_i \ln x_i \\ \sum x_i d \ln x_i &= 0 \end{aligned} \right\} \rightarrow \text{با استفاده از این شرط باید برای } G^E \text{ تابعی تعیین کرد که آن مقادیر بالا را می‌سازد.}$$

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

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

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

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

$$\rightarrow \phi_i^{\text{sat},v} = \phi_i^{\text{sat},l} = \phi_i^{\text{sat}}$$

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

$$dG_i = V_i dp - S_i dT \xrightarrow{G_{\text{sat}}, T} dG_i = V_i dp \rightarrow dG_i = RT d \ln f_i$$

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

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

\* برای  $V_i^{\text{sat},l}$  از معادله Rackett استفاده می‌کنیم.

0.2857

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

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

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

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



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

$\delta_i = \frac{y_i P}{x_i p_{sat}}$  نیابری با اعمال فرض فوق و با داشتن  $y_i$  و  $x_i$  و  $T$  و  $p$  می‌توان مقدار  $\delta_i$  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 می‌توان در یک سیستم دوجزی غوطه‌ای را در صلب  $x_1$  رسم کرد و با توجه به نسبت و غرض از مقدار  $\frac{G^E}{x_1 x_2 RT}$

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

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

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

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

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

$$= \frac{n_1^2 n_2}{(n_1 + n_2)^2} A_{21} + \frac{n_1 n_2^2}{(n_1 + n_2)^2} A_{12}$$

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

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

$$= 2 x_1 x_2 (1 - x_1) A_{21} + x_2^2 A_{12} - 2 x_1 x_2^2 A_{12}$$

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

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

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

معادله های خواص راست

برای بررسی صحت رابطه فوق از نظر ترمودینامیکی داریم:

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

$$\begin{aligned} \Rightarrow \frac{G^E}{RT} &= x_1 x_2^2 [A_{12} + 2(A_{21} - A_{12})x_1] + x_2 x_1^2 [A_{21} + 2(A_{12} - A_{21})x_2] \\ &= x_1 x_2^2 A_{12} + 2x_1^2 x_2^2 (A_{21} - A_{12}) + x_2 x_1^2 A_{21} + 2x_1^2 x_2^2 (A_{12} - A_{21}) \\ &= x_1 x_2 (A_{12} x_2 + A_{21} x_1) \end{aligned}$$

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

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

$$\begin{aligned} \rightarrow \frac{d \ln \gamma_1}{d x_1} &= -2(1-x_1) [A_{12} + 2(A_{21} - A_{12})x_1] + (1-x_1)^2 [2(A_{21} - A_{12})] \\ &= -2x_2 [A_{12} + 2(A_{21} - A_{12})x_1] + x_2^2 [2(A_{21} - A_{12})] \end{aligned}$$

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

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

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

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



$$\Rightarrow x_1 \frac{d \ln \gamma_1}{d x_1} + x_2 \frac{d \ln \gamma_2}{d x_1} = 2 x_1 x_2 (A_{21} - A_{12}) + 4 (A_{12} - A_{21}) x_1 x_2 \overbrace{[x_1 + x_2]}^1$$

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

$$= 4 x_1 x_2 (A_{21} - A_{12}) + 4 x_1 x_2 (A_{12} - A_{21}) = 0$$

$$\ln \gamma_1^\infty = A_{12}$$

در صورتیکه  $x_1 \rightarrow 0$ ،  $x_2 \rightarrow 1$  (رقت برقی) داریم

$$\ln \gamma_2^\infty = A_{21}$$

و اگر  $x_2 \rightarrow 0$ ،  $x_1 \rightarrow 1$  (رقت برقی) داریم

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

Binary ( $x_1 + x_2 = 1$ )

مابراین

$\hookrightarrow 1 - x_1$

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

$$\frac{G^E}{RT} = \sum x_i \ln \gamma_i \rightarrow \frac{G^E}{RT} = x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2$$

$$^D \delta_i = \frac{y_i P}{x_i P_i^{sat}} = \checkmark \rightarrow \frac{G^E}{RT} = \checkmark$$

مثلاً برای  $\Phi_i = 1$  داریم

$$^D \frac{G^E}{x_1 x_2 RT} \text{ و } ^D x_1 \text{ نمودار} \text{ را بر حسب } x_1 \text{ رسم کنیم و از روی منحنی}$$

مقادیر  $A_{12}$  و  $A_{21}$  را استخراج می‌کنیم.

① MEK (متیل اسیل کتون)

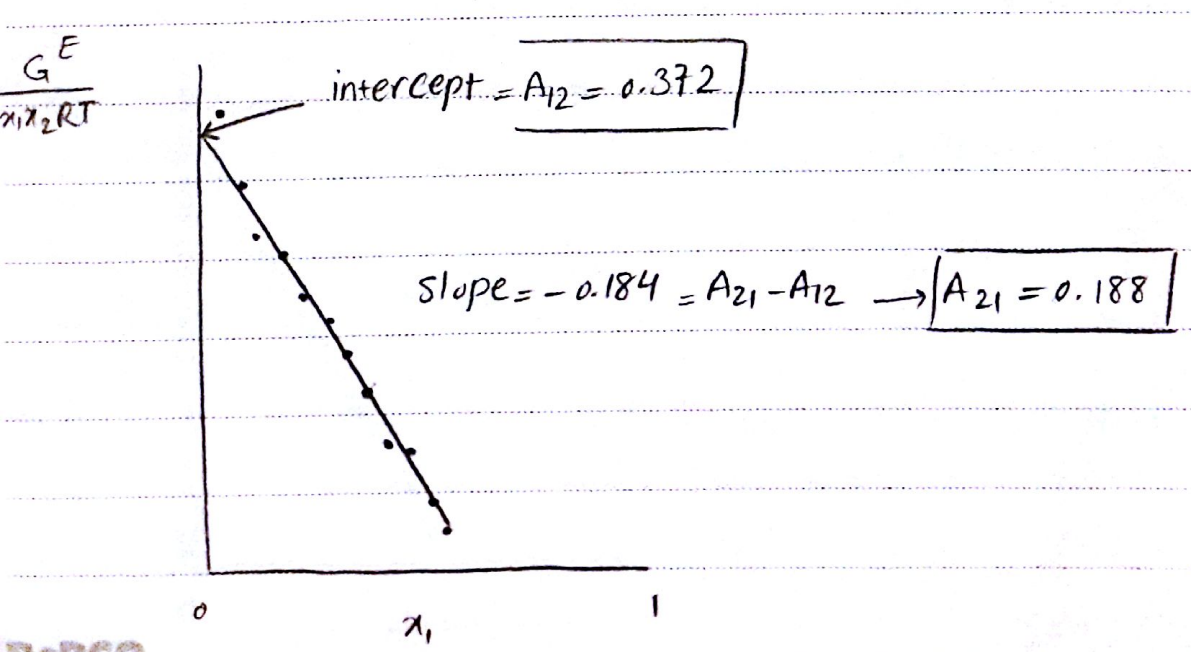
② Toluene

at  $T=50^{\circ}\text{C}$

| $P(\text{kPa})$            | $x_1$  | $y_1$  | $\ln \gamma_1$ | $\ln \gamma_2$ | $\frac{G^E}{RT}$ | $\frac{G^E}{x_1 x_2 RT}$ |
|----------------------------|--------|--------|----------------|----------------|------------------|--------------------------|
| $P_2^{\text{sat}} = 12.30$ | 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 |                |                |                  | :                        |
| $P_1^{\text{sat}} = 36.09$ | 1      | 1      |                |                |                  |                          |

از طریق آرایش اندازه گیری شده اند

با استفاده از داده ها، آرایشهای زیر به دست می آید





حالت یکنواختی در حالت غلیظ، در محلول  $A_{12}$  و  $A_{21}$  با هم برابرند و به هم وابسته اند.

معادله مارگولس برای محاسبه  $G^E$  ارائه شده است.

Redlich-Kister (for binary systems):

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

$$\text{Case 1) } B = C = D = \dots = 0 \rightarrow \frac{G^E}{RT} = 0 \quad \left. \begin{array}{l} \ln \gamma_i = \frac{\bar{G}_i^E}{RT} \end{array} \right\} \delta_1 = 1, \delta_2 = 1 \quad \text{ideal solution}$$

$$\text{* Case 2) } C = D = \dots = 0 \rightarrow \frac{G^E}{x_1 x_2 RT} = B, \quad B = \text{const.} \quad \left\{ \begin{array}{l} \ln \gamma_1 = x_2^2 B \\ \ln \gamma_2 = x_1^2 B \end{array} \right.$$

$$\ln \gamma_i = \left[ \frac{\partial \left( \frac{n G^E}{RT} \right)}{\partial n_i} \right]_{T, P, n_j} \quad \rightarrow \ln \gamma_1^\infty = \ln \gamma_2^\infty = B$$

$$\text{Case 3) } D = E = \dots = 0 \rightarrow \frac{G^E}{x_1 x_2 RT} = B + C(x_1 - x_2)$$

$$= B(x_1 + x_2) + C(x_1 - x_2)$$

$$= \underbrace{(B+C)}_{A_{21}} x_1 + \underbrace{(B-C)}_{A_{12}} x_2 \quad \text{Margules}$$

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

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

van Laar :

این مدل عکس مدل Redlich-Kister است و از لحاظ ترمودینامیکی نادرست می باشد.

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

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

$$\rightarrow \frac{x_1 x_2}{G^E/RT} = \left( \frac{1}{A'_{21}} - \frac{1}{A'_{12}} \right) x_1 + \frac{1}{A'_{12}} \rightarrow \text{فاندر ولس قبل ما رسم } \frac{x_1 x_2}{G^E/RT} \text{ بر حسب } x_1 \text{ می توان بار اشتراک کرد}$$

این معادله را درست آورد

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

ما با جایگزینی این مدل در  $\ln \gamma_i = \left[ \frac{\partial (n G^E/RT)}{\partial n_i} \right]_{T, P, n_j, j \neq i}$  می شود

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

ما توجه به تفاوت در رفتار مولر مختلف، ممکن است تحریک فقط توزیع غلظت وجود داشته باشد و ترکیب مولر در نقاط مختلف سیستم

تفاوت 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:

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

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

$a_{12}$  و  $a_{21}$  پارامترهای ثابت و مستقل از دما هستند.  
 $V_1$  و  $V_2$  حجم مولی های اجزای خالص 1 و 2 می‌باشند.

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

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  $T = ?$  مسئله: با دانستن از اطلاعات زیر ثابت آورید

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

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

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

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

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

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



1 specify key component  $i$

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

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

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

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

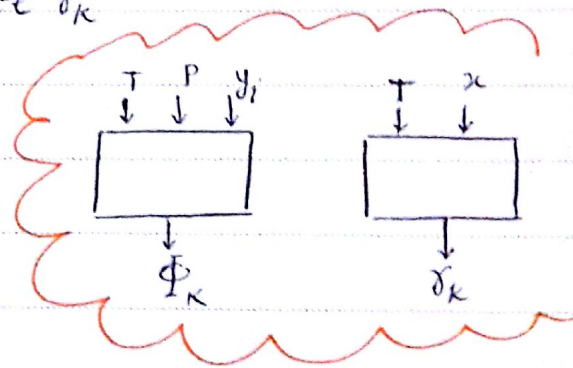
6  $\rightarrow$  update  $V_i^{\text{sat}}, P_i^{\text{sat}}, q_i^{\text{sat}}, \hat{\varphi}_i, \bar{\Phi}_i$

$$7 \quad x_k = \frac{y_k P \Phi_k}{P_k^{\text{sat}} \gamma_k} \rightarrow x_k = \checkmark \xrightarrow{\frac{T}{x_k}} \text{update } \gamma_k$$

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

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

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



حل مسئله برای سبب اول (!)

inner loop ( $\delta_k$ )

outer loop (T)

$T^{\text{old}}, x_k, y_k, p, \delta_k^{\text{old}}$

obtain

$p_k^{\text{sat}}, \Phi_k$  using  $T^{\text{old}}, p, y_k$

$$x_k = \frac{y_k \Phi_k p}{p_k^{\text{sat}} \delta_k} \rightarrow \sum x_k = ?$$

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

- recalculate  $\delta_k^{\text{new}}$

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

NO

YES

$$p_i^{\text{sat}} = p \sum \frac{y_k \Phi_k}{\delta_k} \frac{p_i^{\text{sat}}}{p_k^{\text{sat}}}$$

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

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

NO

$x_3 = 0.14, x_2 = 0.35, x_1 = 0.6$   
 برای اینکه مجموع  $x$  ها یک شود باید آن ها را  
 بر 1.09 تقسیم کنیم

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



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

مثال: با استفاده از اطلاعات زیر دما را حساب کنید.

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

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

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

Calculate  $p_k^{sat}, \gamma_k$

Select key component  $i$

calculate  $p_i^{sat}$  using (30):  $\sum y_k p = p = \sum \frac{x_k \gamma_k p_k^{sat}}{\Phi_k}$

$$\rightarrow p_i^{sat} = \frac{p}{\sum \frac{x_k \gamma_k}{\Phi_k} \cdot \frac{p_k^{sat}}{p_i^{sat}}} \quad (30)$$

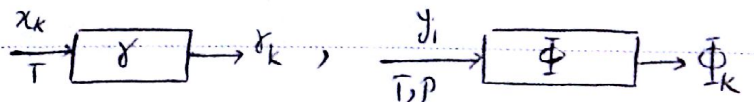
calculate  $T^{old}$  using (32):  $T = \frac{B_i}{A_i - \ln p_i^{sat}} - C_i$  (32)



→ 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  $p, y_k$

مثال: باستفاده از داده‌های زیر، فشار و ترکیب گاز را محاسبه 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  $p, x_k$

مثال: با استفاده از داده‌های زیر، فشار و ترکیب مایع را محاسبه کنید.

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

Evaluate  $p_k^{sat}$

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

$$\rightarrow p = \frac{1}{\sum \frac{y_k \Phi_k}{\gamma_k p_k^{sat}}} \quad (29)$$

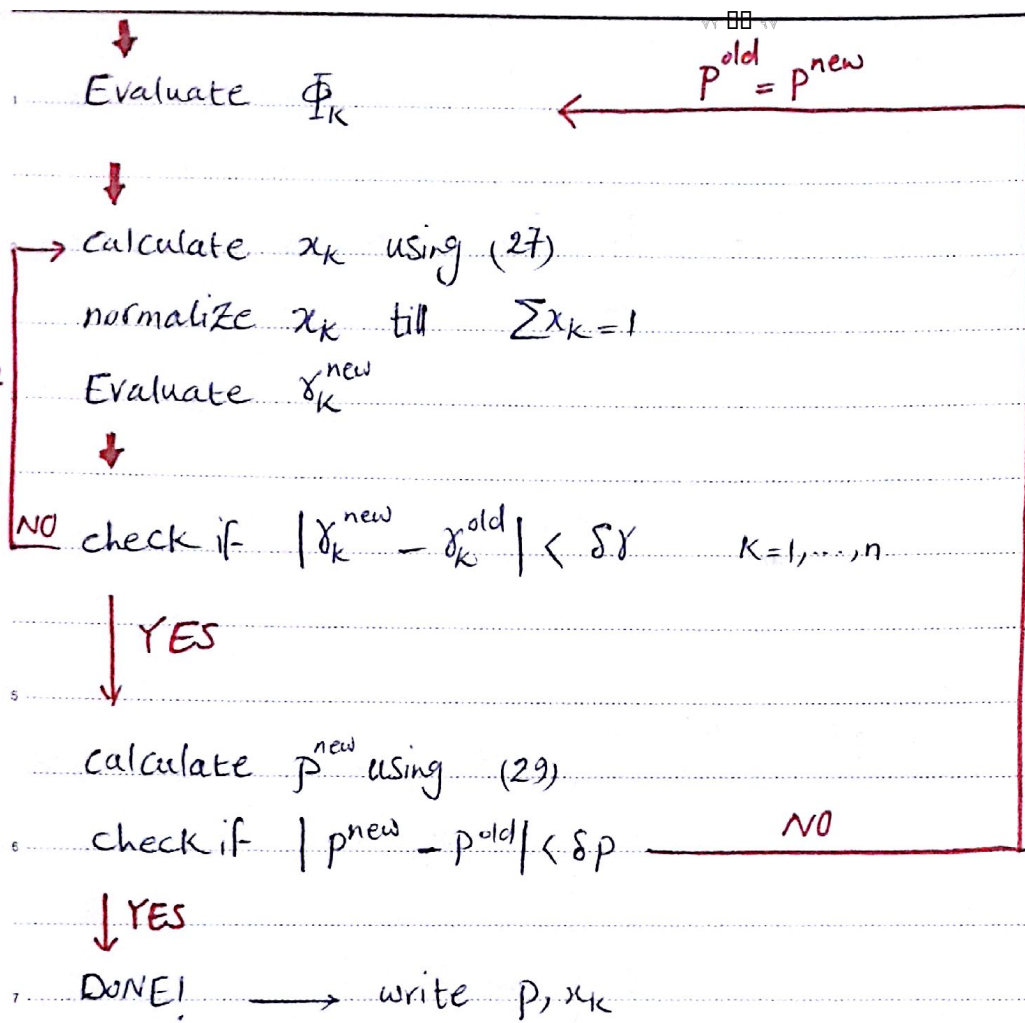
Calculate  $x_k$  using (27):  $x_k = \frac{y_k \Phi_k p}{\gamma_k p_k^{sat}}$  (27)

Evaluate  $\gamma_k^{old}$

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



$y_k^{old} = y_k^{new}$



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

مسئله: با دانستن  $p, y_k$ ،  $T$  و  $x_k$  را پیدا کنیم

→ Read  $p, y_k$ , Constants (set  $\Phi_K = 1, y_K = 1$ )

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) :  $p_i^{sat} = p \sum \frac{y_k \Phi_K}{y_k} \frac{p_i^{sat}}{p_K^{sat}} \quad (31)$

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):  $x_K = \frac{y_K \Phi_K P}{\gamma_K p_K^{sat}}$  (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 { Methanol (1)  
Benzene (2)

مسئله: سیستم دوجزی بر اساس نظر کریک:

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

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

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

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

Calculate Bubble p {  $x_1 = 0.82$   
 $t = 68^\circ\text{C}$

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

$$\text{Wilson: } \ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + x_2 \Lambda_{12}) + x_2 \left( \frac{\Lambda_{12}}{x_1 + x_2 \Lambda_{12}} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + x_1 \Lambda_{21}} \right)$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + x_1 \Lambda_{21}) - x_1 \left( \frac{\Lambda_{12}}{x_1 + x_2 \Lambda_{12}} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + x_1 \Lambda_{21}} \right)$$

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

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

PaPCO

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  $p$   $\begin{cases} y_1 = 0.82 \\ t = 68^{\circ}\text{C} \end{cases}$

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

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

- 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!

NO

| $x_1$ | $\gamma_1$ | $\gamma_2$ | $\frac{y_1}{\gamma_1 p_1^{\text{sat}}}$ | $\frac{y_2}{\gamma_2 p_2^{\text{sat}}}$ | $p = \frac{1}{\sum \frac{y_i}{\gamma_i p_i^{\text{sat}}}}$ | $x_1^* = \frac{y_1 p}{\gamma_1 p_1^{\text{sat}}}$ |
|-------|------------|------------|---|---|--|---|
| 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  $\begin{cases} x_1 = 0.21 \\ P = 101.33 \text{ kpa} \end{cases}$

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

- Pick a T
- Calculate  $P_1^{\text{sat}}, P_2^{\text{sat}}$
- Calculate  $\Delta_{12}, \Delta_{21}$
- Calculate  $\gamma_1, \gamma_2$
- Calculate  $P^* = \sum x_i \gamma_i P_i^{\text{sat}}$
- Check if  $P^* = P$

NO

YES

DONE!

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

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

$$68 \quad 115.89 \quad 68.75 \quad 0.1753 \quad 0.3457 \quad 3.1110 \quad 1.1845 \quad 140.04 \rightarrow \text{مفرط الحرارة}$$

$$60 \quad 84.49 \quad 52.22 \quad 0.1650 \quad 0.3434 \quad 3.1459 \quad 1.1391 \quad 102.81 \rightarrow \text{مفرط}$$

$$59.7 \quad 83.47 \quad 51.68 \quad \quad \quad \quad \quad \quad 101.67$$

$$59.6 \quad 83.13 \quad 51.49 \quad \quad \quad \quad \quad \quad 101.29$$

$$\rightarrow T = 59.6^{\circ}\text{C} \rightarrow y_1 = 0.543$$

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

- pick  $x_1$

- calculate  $\gamma_1, \gamma_2$

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

- 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  $T = 60^\circ \text{C}$

| $P_1^{\text{sat}}$   | $P_2^{\text{sat}}$ | $\Delta_{12}$ | $\Delta_{21}$ | $x_1$ | $\gamma_1$ | $\gamma_2$ | $x_1^*$ |
|--|--------------------|---------------|---------------|-------|------------|------------|---------|
| 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   |
| $P = \sum x_i \gamma_i P_i^{\text{sat}} = 88.13 \text{ kPa}$ |                    |               |               |       |            |            |         |



$$\textcircled{2} T = 68^\circ\text{C}$$

| $P_i^{\text{sat}}$  | $P_2^{\text{sat}}$ | $\Delta_{12}$ | $\Delta_{21}$ | $x_1$ | $\gamma_1$ | $\gamma_2$ | $x_1^*$ |
|---|--------------------|---------------|---------------|-------|------------|------------|---------|
| 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   |
| $P = \sum x_i \gamma_i P_i^{\text{sat}} = 105.48 \text{ kPa}$ |                    |               |               |       |            |            |         |

1.0107

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

$$\text{Assume } x_1 = 0.050$$

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

$$\gamma_1 = 7.1632$$

$$\Delta_{12} = 0.1727$$

$$x_1^* = 0.050 \checkmark \rightarrow \gamma_2 = 1.01085$$

$$\Delta_{21} = 0.3451$$

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

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

$$\text{Assume } x_1 = 0.0485$$

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

$$\gamma_1 = 7.22652$$

$$\Delta_{12} = 0.1734$$

$$x_1^* = 0.0487 \checkmark \rightarrow x_1 = 0.0485$$

$$\Delta_{21} = 0.3452$$

$$\gamma_2 = 1.01022$$

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

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

Flash calculation:  $z_1 = 0.82$

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

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

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

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

$$\Delta_{12} = 0.1753$$

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

$$\Delta_{21} = 0.3457$$

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

$$z_1 = 0.82 = Lx_1 + Vy_1 \rightarrow z_i = x_i(1-V) + y_iV$$

$$y_iP = \gamma_i x_i P_i^{\text{sat}}$$

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

$$\Rightarrow Kz_i = y_i(1-V) + y_iK_iV = y_i[(1-V) + K_iV] \Rightarrow y_i = \frac{K_i z_i}{(1-V) + K_iV} = \frac{K_i z_i}{1 + V(K_i - 1)}$$

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

- 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!

$$x_1 = x_1^*$$

NO

NO



| <u>V=0.6</u> | $x_1$  | $y_1$  | $\gamma_1$ | $x_1^*$ |
|--------------|--------|--------|------------|---------|
|              | 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  |

$$\rightarrow x_1 = 0.8954, \gamma_1 = 1.0234$$

$$x_2 = 0.105, \gamma_2 = 4.2878$$

$$P = \sum \gamma_i x_i p_i^{\text{sat}} = 137.10 \text{ KPa}$$

| <u>V=0.59</u> | $x_1$  | $y_1$  | $\gamma_1$ | $x_1^*$ |
|---------------|--------|--------|------------|---------|
|               | 0.88   | 0.7783 | 1.03032    | 0.898   |
|               | 0.895  | 0.7679 | 1.0234     | 0.8916  |
|               | 0.8924 | 0.7697 | 1.02452    | 0.8931  |

$$\rightarrow x_1 = 0.8924, \gamma_1 = 1.0245$$

$$x_2 = 0.1076, \gamma_2 = 4.2485$$

$$P = \sum \gamma_i x_i p_i^{\text{sat}} = 137.38 \text{ KPa}$$

| <u>V=0.575</u> | $x_1$  | $y_1$ | $\gamma_1$ | $x_1^*$ |
|----------------|--------|-------|------------|---------|
|                | 0.8924 |       |            | 0.8894  |
|                | 0.8885 |       |            | 0.8915  |
|                | 0.8905 |       |            | 0.8903  |

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

| <u>V=0.56</u> | $x_1$  | $y_1$  | $\gamma_1$ | $x_1^*$ |
|---------------|--------|--------|------------|---------|
|               | 0.8885 | 0.7662 | 1.02625    | 0.8876  |
|               | 0.8880 | 0.7666 | 1.02698    | 0.8878  |

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

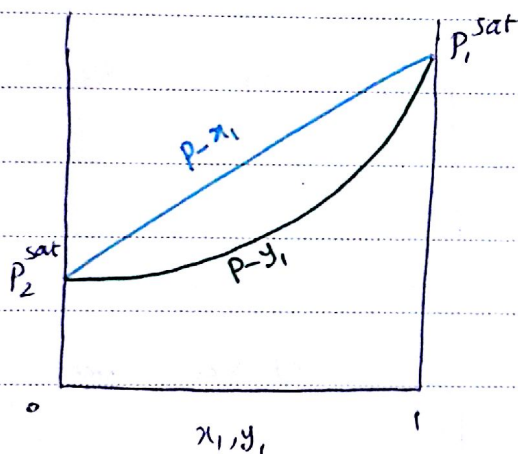
$$\Phi_i y_i P = \delta_i x_i P_i^{\text{sat}}$$

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

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

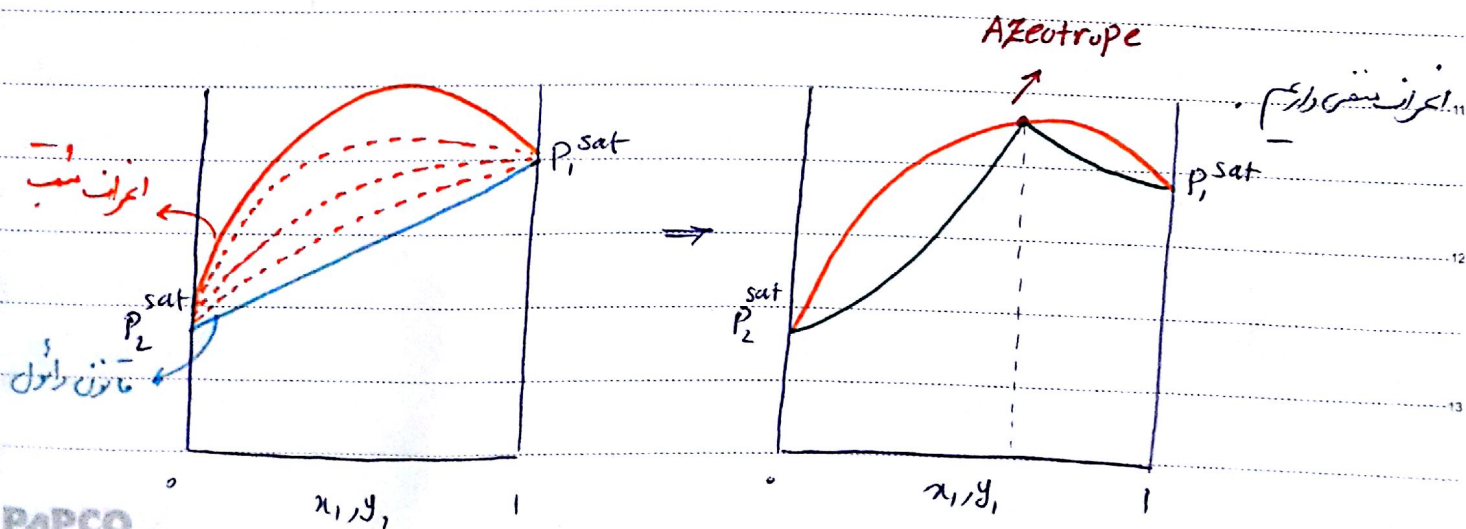
$$P = \sum_i x_i P_i^{\text{sat}} = x_1 P_1^{\text{sat}} + x_2 P_2^{\text{sat}} = x_1 P_1^{\text{sat}} + (1 - x_1) P_2^{\text{sat}}$$

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



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

اگر اینها را از یک سبب بایستد از محول اینها انحراف سبب داریم و اگر اینها را از یک سبب بایستد از محول اینها انحراف سبب داریم





اعراف از مایع راک (اعراف مثبت) در یک نقطه به بیشترین مقدار خود میرسد (یعنی برای محلول AB، نیروهای بین مولکولی AA)

بیشتر از نیروهای بین AB است و محلول AB در هر دو جهت (Maximum pressure)

محلول به اگر نیروهای بین مولکولی AB بیشتر از AA باشد، minimum pressure خواهد بود.

$$\text{azeotrope: } x_1 = y_1 \quad \begin{cases} P_{\max} = x_1 P_1^{\text{sat}} \\ P_{\max} = x_2 P_2^{\text{sat}} \\ \vdots \end{cases}$$

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

Henry's law:

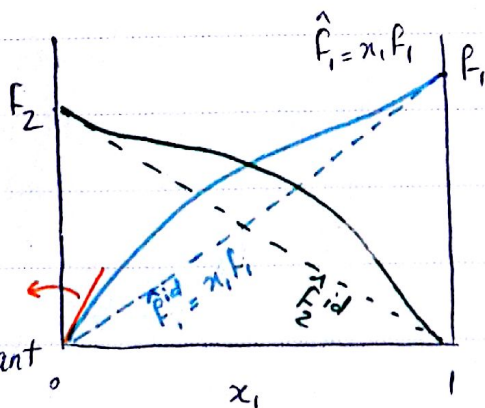
$$\hat{P}_i^v = \hat{P}_i^l$$

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

$$\text{vapor phase ideal: } \hat{P}_i^v = y_i P = \hat{P}_i^l$$

$$\hat{P}_i^l = \gamma_i x_i f_i$$

$$\text{if } \gamma_i = 1 \rightarrow \hat{P}_i^{\text{id}} = x_i f_i \quad (\text{ideal solution})$$



گرفتن کنیم خود را به یکدیگر بیاوریم.

$K_1$ : Henry's constant

محضین برای خریدی که به مقدار زیاد وجود دارد از مانتن لوئیس راندا استفاده می‌کنیم. یعنی در مقدار قبل که خریدی!

به میزان ناخن وجود دارد برای خریدی! از مانتن هندری و برای خرید ۲ از مانتن لوئیس راندا استفاده می‌کنیم. در واقع

در ابتدای خطوط که اعراض از حالت ایده آل زیاد است با توجه به سبب خطوط مانتن این مانتن ها ارتباط آور

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

$$f_2(T, p) = f_2(T, p_2^{\text{sat}}) = f_2^{\text{sat}} = p_2^{\text{sat}} \rightarrow y_1 p = x_1 k_1$$

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

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

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

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

از آرشد ری فوگاسیم کاناماع

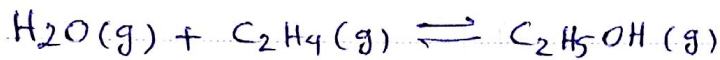
صفت نظر می‌کنیم (poynting factor = 1)



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    |

دانش‌پذیر در فاز گاز انجام می‌شود:



می‌خواهیم به‌نسبت ترکیب در صد این مخلوط در حالت تعادل  $\rightarrow P = 200 \text{ atm}$  ،  $T = 550 \text{ K}$  با استفاده از اطلاعات زیر حدیث است:

زیر حدیث است:  $\Delta h_{f,i,298}^\circ = \checkmark$   $\Delta g_{f,i,298}^\circ = \checkmark$   $C_p^{\text{ig}} = \checkmark$

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

\* برای تعیین رفتار گاز ۳ حالت وجود دارد: (۱)  $\phi_i^1$  (۲)  $\phi_i^2$  (۳)  $\phi_i^{\text{ig}} = 1$

له حدیث خط

\* در صورتی که از لحاظ ترکیب، محاسبات سهل حدیث خط خواهد بود.

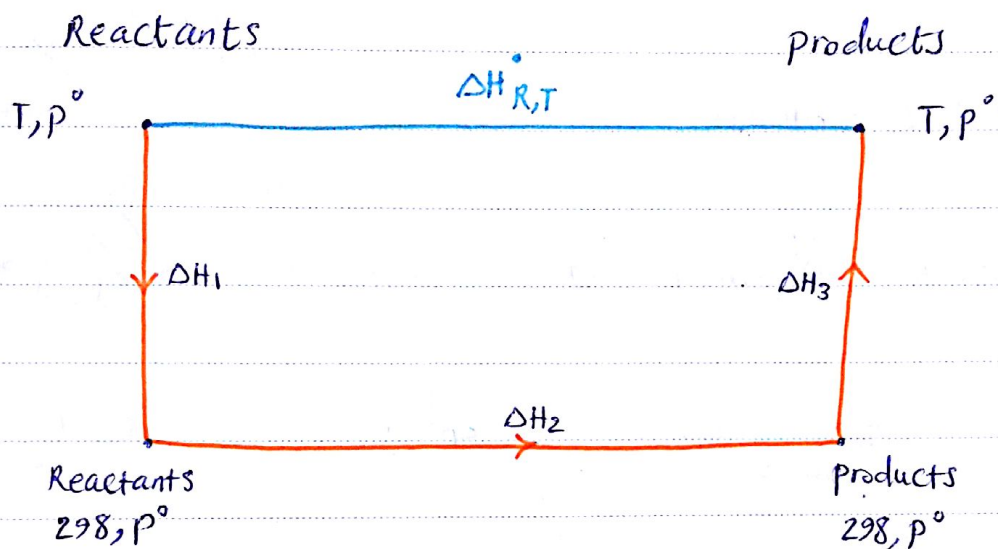
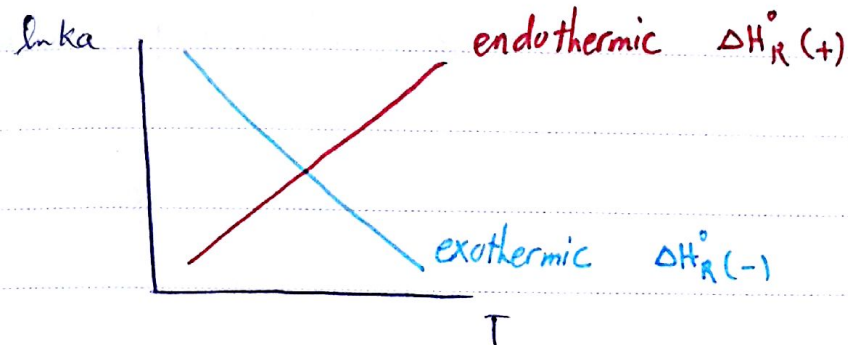
ضرایب استوکیومتری  $\nu_i =$   $\Delta H_{R,298}^\circ = \sum \nu_i \Delta h_{f,i,298}^\circ$  : برای استاندارد دانستن

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

با استفاده از  $\Delta G_{R,298}^\circ$  در آن آب تعادل دانستن دارد  $298 \text{ K}$  در دست آورده:  $K_{a,298} = e^{\frac{-\Delta G_{R,298}^\circ}{R(298)}}$   $a$ : activity

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

Exothermic:  $\Delta H_R^\circ < 0$   
Endothermic:  $\Delta H_R^\circ > 0$



$$\Delta H_2 = \Delta H_{R,298}^{\circ} = \sum \nu_i \Delta h_{f,i,298}^{\circ} \quad \left\{ \begin{array}{l} \nu_i \quad + \quad \text{products} \\ \nu_i \quad - \quad \text{reactants} \end{array} \right.$$

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

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

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

$N_R$ : تعداد مول‌های واکنش (ماده‌ها)

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

$N_P$ : تعداد مول‌های محصولات

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

\* اگر  $\frac{C_p}{R}$  با دیتا باشیم یا آن را در  $R$  ضرب کنیم!



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

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

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

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 معادله  $K_{a,T}$  تابعی از دماست (2) ماحول را به (1) جایگزین کردن، استفاده می‌کنیم.

$$\int_{298}^T d(\ln K_a) = \int_{298}^T \left[ \frac{\Delta H_{R,298}^{\circ}}{RT^2} + \int_{298}^T (\Delta\alpha + \Delta\beta T + \Delta\gamma T^2) dT \right] / RT^2 dT$$

$$\rightarrow \ln \frac{K_{a,T}}{K_{a,298}} = \frac{1}{R} \left\{ \begin{array}{l} \Delta H_{R,298}^{\circ} \left( \frac{1}{298} - \frac{1}{T} \right) + \Delta\alpha \left( \ln \frac{T}{298} + \frac{298}{T} - 1 \right) \\ + \Delta\beta/2 (T - 298(2) + \frac{298^2}{T}) \\ + \Delta\gamma/3 (T^2/2 - \frac{3(298)^2}{2} + \frac{298^3}{T}) \end{array} \right\}$$

\* این تابع اوقات مرسوم  $\Delta H_R^{\circ}$  با استفاده از دیتا درخت در ضمن جایی خواهیم داشت.

if  $\Delta H_R^\circ = \text{const.}$

AV 00 1V

$$\ln \frac{K_{a,T_2}}{K_{a,T_1}} = \frac{\Delta H_R^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

✓ Summary (calculating  $K_a$ ):

$$1. \Delta G_{R,298}^\circ = \sum \nu_i \Delta g_{f,i,298}^\circ$$

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

$$2. K_{a,298} = e$$

$$3. \ln \frac{K_{a,T}}{K_{a,298}} = \int_{298}^T \frac{\Delta H_{R,T}^\circ}{RT^2} dT$$

$$4. \Delta H_{R,T}^\circ = \Delta H_{R,298}^\circ + \int_{298}^T \Delta C_p^{ig} dT$$

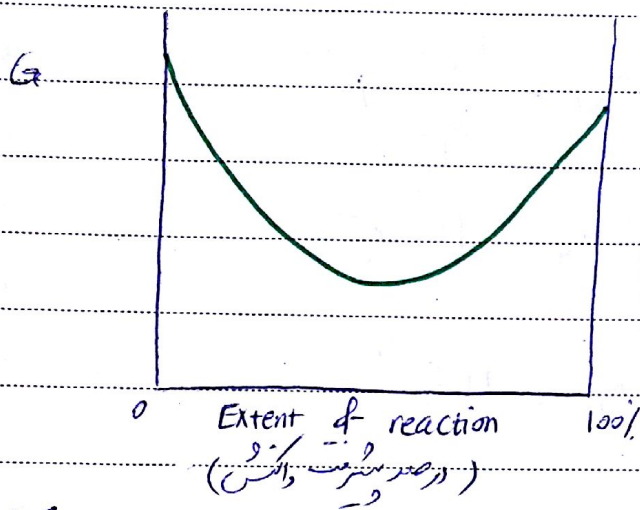
$$5. \Delta H_{R,298}^\circ = \sum \nu_i \Delta h_{f,i,298}^\circ$$

$$6. \Delta C_p^{ig} = \Delta \alpha + \Delta \beta T + \Delta \gamma T^2$$

$$7. \Delta \alpha = \sum \nu_i \alpha_i, \quad \Delta \beta = \sum \nu_i \beta_i, \quad \Delta \gamma = \sum \nu_i \gamma_i$$



1. از قبل م یار داریم که حالت تعادل زمانی برقرار می شود که انرژی آزاد گیبس حداقل باشد. باید عبارتی از نظر ریاضی مرتکب شد  
2.  
3. در نقطه ای که حالت تعادل است، مشتق دالته نسبت به رتد و برابر صفر می شود.



$$\Delta G_R = 0 \quad (1)$$

$$\Delta G_R = \sum \nu_i \hat{\mu}_i \quad (2), \quad \nu_i = \text{Stoichiometric coefficient}$$

$$\hat{\mu}_i = \mu_i^\circ + RT \ln \hat{a}_i \quad (3), \quad \hat{a}_i = \frac{\hat{f}_i}{f_i^\circ} \quad (\text{activity})$$

$$\Delta G_R^\circ = \sum \nu_i \mu_i^\circ \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \xrightarrow{(4), (2)} \Delta G_R - \Delta G_R^\circ &= \sum \nu_i (\hat{\mu}_i - \mu_i^\circ) \\ &= \sum \nu_i (\mu_i^\circ + RT \ln \hat{a}_i - \mu_i^\circ) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \rightarrow \Delta G_R - \Delta G_R^\circ &= \sum \nu_i RT \ln \hat{a}_i \\ &= RT \ln \prod_i \hat{a}_i^{\nu_i} \end{aligned}$$

$$\text{at equilibrium: } \Delta G_R = 0 \Rightarrow \Delta G_R^\circ = -RT \ln \prod_i \hat{a}_i^{\nu_i}$$

$$K_a \equiv \prod_i \hat{a}_i^{\nu_i} \Rightarrow \Delta G_R^\circ = -RT \ln K_a$$

$$\Delta G_{R,298}^{\circ} = -RT \ln K_{a,298} \rightarrow K_{a,T} = \checkmark$$

$$\rightarrow K_{a,T} = \prod_i \hat{a}_i^{\nu_i}, \quad \hat{a}_i = \frac{\hat{f}_i}{f_i^{\circ}}$$

$$\text{for gas phase: } \hat{a}_i = \frac{\hat{\phi}_i y_i P}{f_i^{\circ}} \rightarrow K_{a,T} = \frac{K_{\phi} K_y P^{\sum \nu_i}}{K_{f_i^{\circ}}}$$

$$\text{where } \left\{ \begin{array}{l} K_{\phi} = \prod_i \hat{\phi}_i^{\nu_i} \\ K_{f_i^{\circ}} = \prod_i f_i^{\circ \nu_i} \\ K_y = \prod_i y_i^{\nu_i} \end{array} \right.$$

$$\textcircled{*} f_i^{\circ} = 1 \text{ atm} \rightarrow K_{f_i^{\circ}} = 1$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{if ideal gas: } K_{\phi} = 1 \end{array} \right\} \rightarrow \frac{K_a}{P^{\sum \nu_i}} = K_y = \frac{y_{C_2H_5OH}}{y_{C_2H_4} y_{H_2O}}$$

↓  
در حالت ایده‌آل

\* در صورتی که اتم‌ها با هم در تعادل باشند،  $\hat{\phi}_i = \phi_i$  و  $\hat{f}_i = \phi_i f_i^{\circ}$  و  $K_{\phi}$  را می‌توان به صورت زیر نوشت:

$$\text{for liquid phase: } \hat{a}_i = \frac{\hat{f}_i}{f_i^{\circ}} = \frac{\gamma_i x_i f_i^{\circ}}{f_i^{\circ}}$$

$$\frac{f_i}{f_i^{\circ}} = \text{Poynting factor} = \exp \left\{ \frac{V_i (P - P^{\circ})}{RT} \right\}$$

$$\text{, Poynting factor} \approx 1 \quad (\text{at low pressures})$$



$$\frac{P_i}{P_i^0} \approx 1 \rightarrow K_a = \prod_i x_i^{v_i} x_i^{v_i}$$

ideal solution :  $x_i = 1 \rightarrow K_a = \prod_i x_i^{v_i}$

کمر فوس تبدیل ابرآل را در نظر داریم. ما به استناد از حدس و خطا،  $x_i$  را حدس زدیم و  $x_i$  را حدس زدیم و به سبب

ما با  $x_i$  حدس زدیم (حدس ابرآل)  $x_i = 1$  و  $x_i$  (حدس ابرآل)

Component mole %  $H_2O + C_2H_4 \rightleftharpoons C_2H_5OH$  مثال :

$H_2O$  60

$C_2H_4$  25

$N_2$  15

at  $T = 550 \text{ K}$ ,  $P = 200 \text{ atm}$

Find equilibrium composition ?

- Assume gas mixture an ideal mixture of real gases

| Component  | $T_c (\text{K})$ | $P_c (\text{atm})$ | $\Delta g_{f,298}^\circ \left( \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right)$ | $\Delta h_{f,298}^\circ \left( \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right)$ |
|------------|------------------|--------------------|--|--|
| $H_2O$     | 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   |

$$C_p^{ig}(H_2O) = 30.5 + 10.3 \times 10^{-3} T \quad \left( \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right)$$

$$C_p^{ig}(C_2H_4) = 11.8 + 119.7 \times 10^{-3} T - 36.5 \times 10^{-6} T^2 \quad \left( \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right)$$

$$C_p^{ig}(C_2H_5OH) = 29.3 + 166.4 \times 10^{-3} T - 49.9 \times 10^{-6} T^2 \quad \left( \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right)$$

$$K_a = \frac{K_y K_\phi}{K_{f,i}^\circ} p^{\sum \nu_i}, \quad K_\phi = \frac{\phi_{C_2H_5OH}}{\phi_{H_2O} \phi_{C_2H_4}}$$

\* حرارتی از یک حالت خاص استقامت و غدار  $\phi_i$  بر حسب  $T_r$  و  $P_r$  موجود است و

با استفاده از آن می‌توانیم  $K_\phi$  را محاسبه کنیم (معادله زیر را به کار ببریم)  $K_\phi = 1$  و به کار ببریم  $K_\phi$  را با استفاده از دو معادله

virial یا بسط کره، در حد خطی را به دست آوریم!

| 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  $K_{f,i}^\circ = 1$  atm است با هم

$$\sum \nu_i = -1 - 1 + 1 = -1$$

$$p^{\sum \nu_i} = \frac{1}{200} = 5 \times 10^{-3}$$

$$\Delta H_{R,298}^\circ = \sum \nu_i \Delta h_{f,i,298}^\circ = -45800 \text{ J}$$

$$\Delta G_{R,298}^\circ = \sum \nu_i \Delta g_{f,i,298}^\circ = -8100 \text{ J}$$

$$\rightarrow K_{a,298} = \exp \left\{ \frac{8100}{8.314 \times 298} \right\} = 26.29$$

$$\ln \frac{K_{a,T}}{K_{a,298}} = \int_{298}^T \frac{\Delta H_{R,298}^\circ + \int_{298}^T \Delta C_p dT}{RT^2} dT$$

$$\Delta C_p = \Delta \alpha + \Delta \beta T + \Delta \gamma T^2$$



$$\ln \frac{K_{a,T}}{K_{a,298}} = \frac{1}{R} \left\{ \Delta H^\circ_{R,298} \left( \frac{1}{298} - \frac{1}{T} \right) + \Delta \alpha \left( \ln \frac{T}{298} + \frac{298}{T} - 1 \right) + \frac{\Delta \beta}{2} \left( T - 2(298) + \frac{298^2}{T} \right) + \frac{\Delta \gamma}{3} \left( \frac{T^2}{2} - \frac{3(298)^2}{2} + \frac{298^3}{3} \right) \right\}$$

$$\Delta \alpha = \sum \nu_i \alpha_i = -13$$

$$\Delta \beta = \sum \nu_i \beta_i = 3.64 \times 10^{-3}$$

$$\Delta \gamma = \sum \nu_i \gamma_i = -13.4 \times 10^{-6}$$

$$T = 550K, \quad K_{a,550} = 5.38 \times 10^{-3}$$

$K_a$  exothermic (با افزایش دما کاهش می‌یابد)

$$\Rightarrow K_{a,550} = 5.38 \times 10^{-3} = \frac{K_y (1.25)(200)^{-1}}{1}$$

$$\Rightarrow K_y = \frac{y_{C_2H_5OH}}{y_{C_2H_4} \cdot y_{H_2O}} = 0.86$$

حال با شکل جدول استوکیومتری باید بررسی کنیم از اجزا را به بقیه اجزا ربط دهیم...

برای این کار باید یک متغیر اولیه تعریف کنیم (فرضیه ۱)

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                            |

$$\rightarrow K_y = \frac{X/100-X}{\frac{60-X}{100-X} \cdot \frac{25-X}{100-X}} = 0.86 \rightarrow \frac{X(100-X)}{(60-X)(25-X)} = 0.86$$

$$\rightarrow 1.86X^2 - 173.1X + 1290 = 0 \quad \left\{ \begin{array}{l} X = 84.89 \rightarrow \text{غیر قابل قبول است زیرا } X \text{ حد اکثر 25 است} \\ X = 8.169 \checkmark \end{array} \right.$$

Comp. mole fraction at equilibrium

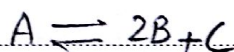
$$N_2 \quad 15/100-X = 0.1633$$

$$H_2O \quad 60-X/100-X = 0.5644$$

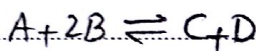
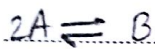
$$C_2H_4 \quad 25-X/100-X = 0.1833$$

$$C_2H_5OH \quad X/100-X = 0.0890$$

$$\text{total} = 1.000 \checkmark$$



غیر از تعین برای واکنش های مختلف جدول استوکیومتری شکل دهید:



x سال فوق را در دماها و مساحت های مختلف حل کنید!

تغییرات در غلظت ها  
↑  
تغییرات در غلظت ها  
↓

تغییرات در غلظت ها را برای واکنش های محدود کننده مشخص کنید:

$$\text{Conversion} = \frac{25 - (25 - 8.169)}{25} \times 100$$

تغییرات در غلظت 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?

$$K_{a,j} = \frac{K_{f,j} K_{g,j} P^{\sum \nu_{i,j}}}{K_{f,i}^{\circ}}$$

برای سیستم از واکنش ها داریم (چند واکنش است) :

$$\begin{cases} K_{f,i} = \prod p_i^{\nu_{i,j}} \\ K_{f,i}^{\circ} = \prod p_i^{\circ \nu_{i,j}} \\ K_g = \prod y_i^{\nu_{i,j}} \end{cases}$$

$$\begin{aligned} K_{a,1} &= 0.2238 = \frac{y_{C_2H_4} \cdot y_{H_2}}{y_{C_2H_6}} \\ K_{a,2} &= 2.254 \times 10^{-4} = \frac{y_{C_2H_4} \cdot y_{H_2}^2}{y_{C_2H_6}} \end{aligned}$$

حداکثر استوکیومتری با بر یکدیگر دهیم 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

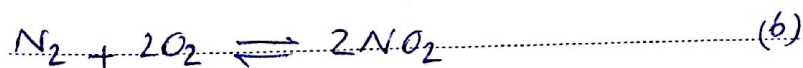
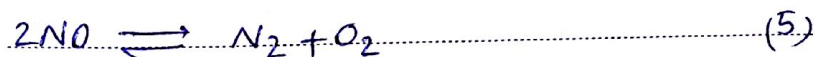
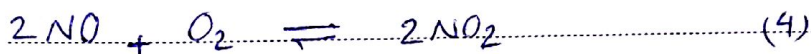
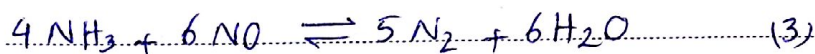
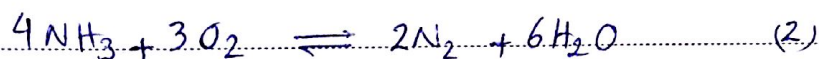
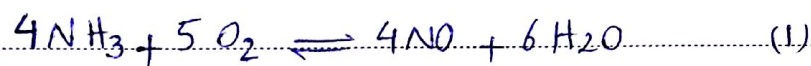
| Comp.    | initially | @ equilibrium  | mole fraction                    |
|----------|-----------|----------------|----------------------------------|
| $C_2H_6$ | 100       | $100 - X - Y$  | $(100 - X - Y) / (100 + X + 2Y)$ |
| $C_2H_4$ | -         | $X$            | $X / (100 + X + 2Y)$             |
| $C_2H_2$ | -         | $Y$            | $Y / (100 + X + 2Y)$             |
| $H_2$    | -         | $X + 2Y$       | $(X + 2Y) / (100 + X + 2Y)$      |
| total    | 100       | $100 + X + 2Y$ | 1.000                            |

$$\rightarrow 0.2238 = \frac{X(X+2Y)}{(100+X+2Y)(100-X-Y)}$$

$$2.254 \times 10^{-4} = \frac{Y(X+2Y)^2}{(100+X+2Y)^2(100-X-Y)}$$

$$X = 42.64$$

$$Y = 0.143$$



ابتدا باید بینیم کدام دانش ها مستقل هستند و سپس مابقی را شکل دهیم هر دو به صورت یک دانش و هر

سوی مویط به یک جز است و ضرایب استوکیومتری داخل مابقی قرار دارد



باب الحجام علة ما يرسى زرع قطر اصله راضو ششم :

—

→ X

سینہ ۳۔ حالہ ۳۔ محمولہ ۱۔

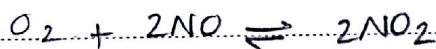
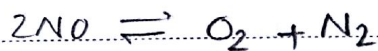
→ X

→ X

از این مکتب کتب نیز مجموعہ ایست که منقسم است به دو

2. آن واقعه در

| $NH_3$ | $O_2$ | $NO$ | $H_2O$ | $N_2$ | $NO_2$ |
|--------|-------|------|--------|-------|--------|
| -4     | -5    | 4    | 6      | 0     | 0      |
| 0      | 1     | -2   | 0      | 1     | 0      |
| 0      | -1    | -2   | 0      | 0     | 2      |



در حال متوازن اگر فرض کنیم ۵۰٪  $NH_3$  و ۵۰٪  $O_2$  داشته باشیم، ترکیب درجه حرارت را بیابیم.

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       | $100 + \frac{1}{6}X - \frac{1}{2}Z$    |               |