

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

حوضه‌ها بخار از حجم حوضه‌ها در آن هستند و در برده‌ها خاصیتی از حوضه‌ها را می‌توان استناد کرد. این حوضه‌ها در حوضه‌ها

در آن دوره و یک حوضه‌ها است (حوضه‌ها بخار در حوضه‌ها است و این معنی می‌دهد)

از طرف حوضه‌ها می‌تواند باز باشد یا بسته باشد.

* یادآوری:

closed systems

$$Q - W = \Delta E$$

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

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

سیستم در حالت بسته است

$$* W_b = \int p dv$$

$$1) \text{ Const. } p \quad W_b = p(v_2 - v_1) = mp(v_2 - v_1)$$

$$2) \text{ Const. } v \quad W_b = 0$$

$$\text{نسبت: } x = \frac{p_2 p_1}{p_1 p_2}$$

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

از روی نمودارها، دریا را می‌توانیم به این شکل در نظر بگیریم
چون سیستم همواره بسته است و هیچ دوری یا چیزی نداریم

open systems

علاوه بر جرم و انرژی، در دریا و خروجی جرم دارد و ممکن است انرژی از طریق چرخش چرخ و دریا یا چرخش دریا

$$\dot{m}_{in} - \dot{m}_{out} = \frac{dm_{cv}}{dt} \quad \left\{ \begin{array}{l} i: \text{inlet} \\ e: \text{exit} \end{array} \right.$$

CV: Control Volume

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

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

$$\frac{dE_{cv}}{dt} = 0$$

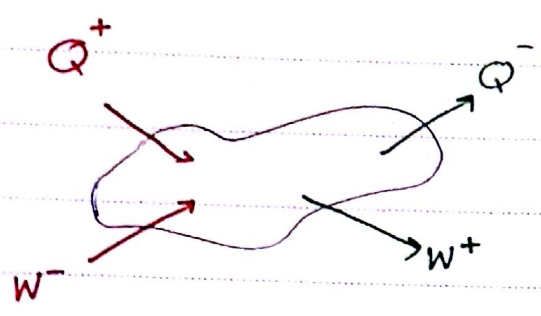
$$\rightarrow \dot{m}_i = \dot{m}_e = \dot{m}$$

$$\text{Single inlet, single exit: } \frac{\dot{Q}}{\dot{m}} = q, \quad \frac{W_{cv}}{\dot{m}} = w_{cv}$$

$$q - w_{cv} = (h_e - h_i) + \frac{1}{2} (\text{vel}_e^2 - \text{vel}_i^2) + g(z_e - z_i)$$

$$* q - w_{cv} = h_e - h_i$$

معمولاً از این معادله استفاده می‌کنیم



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

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

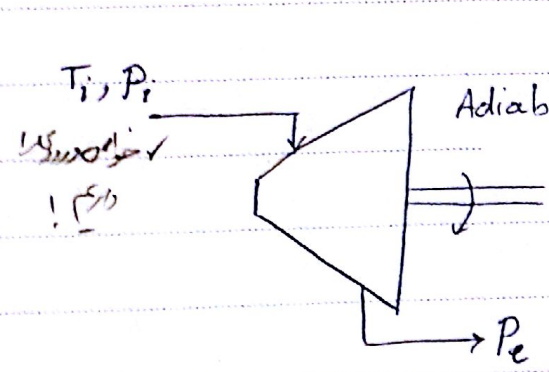
$$C_v^{ig} = \frac{du}{dT} = \text{const.} \rightarrow \Delta u = \int C_v^{ig} dT = C_v^{ig} (T_2 - T_1)$$

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

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

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

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



$$q - w_{cv} = h_e - h_i$$

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

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

$$\rightarrow h_e = \checkmark$$

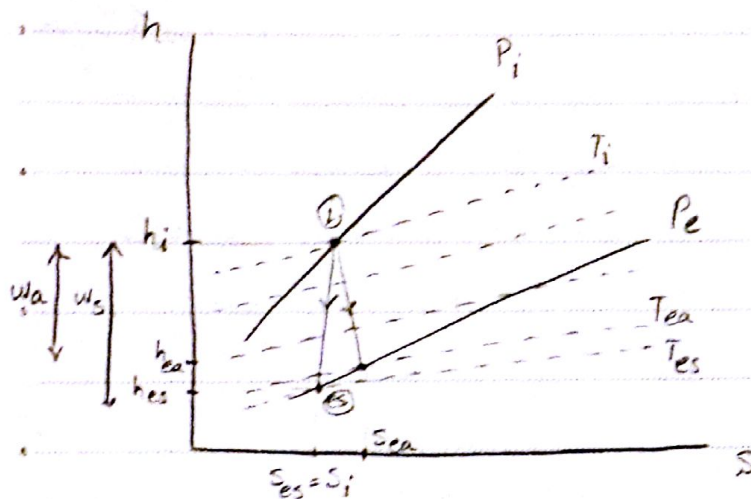
$$\text{if } x_e = \checkmark \rightarrow h_e = \checkmark$$

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

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

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

$$C_p^{ig} - C_v^{ig} = R \quad \frac{T_{es}}{T_i} = \left(\frac{P_e}{P_i}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}, \quad \gamma = \frac{C_p^{ig}}{C_v^{ig}}$$

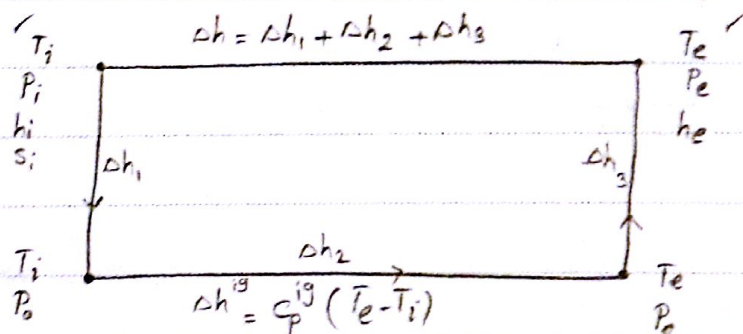


$$\eta = \frac{w_a}{w_s}$$

- real fluid,

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

R : residual



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

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

خواص آب و بخار از جداول حالت میسر می آید.

$$Z = Z^0 + w Z'$$

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

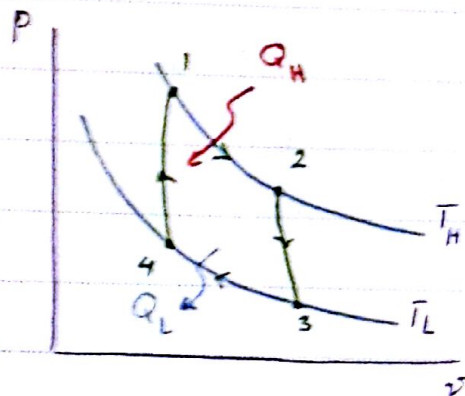
$$\frac{S^R}{R} = \frac{S^0}{R} + w \frac{S'}{R}$$

$$\ln \phi = \ln \phi^0 + w \ln \phi', \quad \phi = \text{ضریب فرگاستر}$$

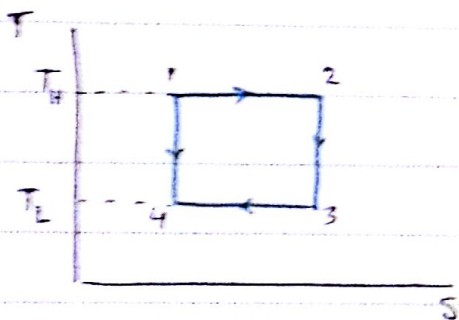
اگر دما را ثابت نگه داریم و تراکم را کم کنیم، با جدایی از خط T_{es} به سمت راست می‌رویم و دما را ثابت نگه داریم و تراکم را کم می‌کنیم.

دما را ثابت نگه داریم.

فرایند کارنو

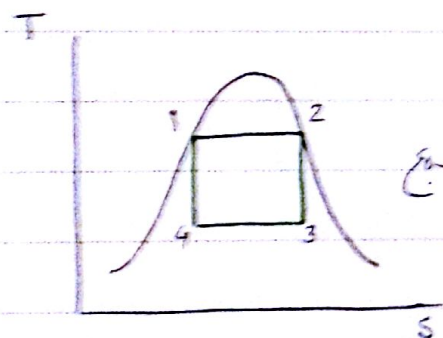


- 1 → 2 reversible, adiabatic expansion
- 2 → 3 reversible, isothermal expansion
- 3 → 4 reversible, adiabatic compression
- 4 → 1 reversible, isothermal compression



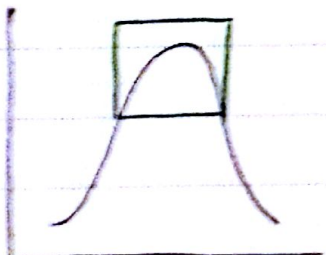
برای افزایش دما، دما را به T_H افزایش می‌دهیم و دما را T_L کاهش می‌دهیم.

مکانیسم کارنو دما را T_H همان دما می‌داند که اگر از T_H در دما برای استاندارد

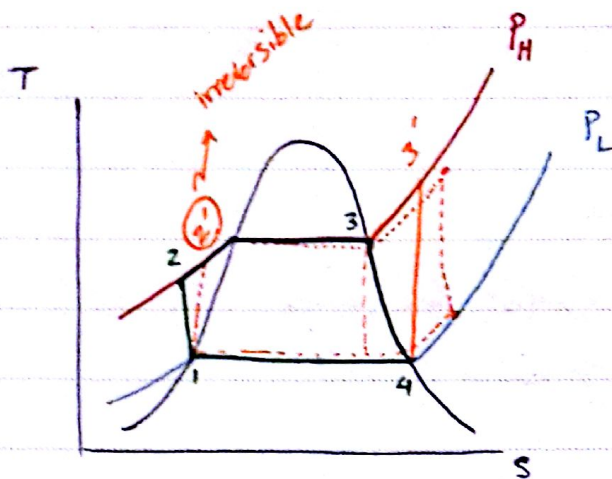


برای ما مطلوب است که دما را در حالت جامع، دما را به سمت راست می‌دهیم و دما را به سمت چپ می‌دهیم.

باید بدانیم که این فرایند خارج از دما را به سمت راست می‌دهیم و دما را به سمت چپ می‌دهیم.



مقایسه رانج این سیستم از چرخه رانج استندارد



Rankine cycle:

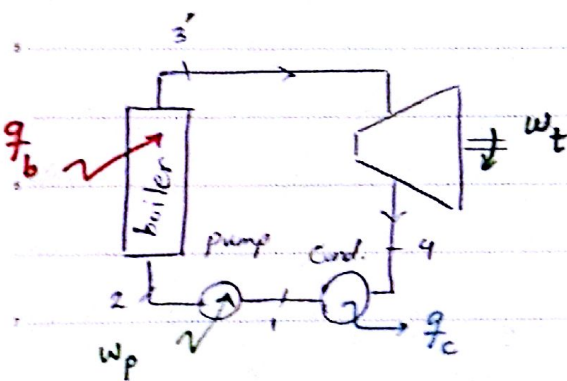
$$1 \rightarrow 2 \quad \Delta S = 0$$

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

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

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

----- real process



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

در این چرخه، دما و فشار در نقاط مختلف به شرح زیر است:

$$q - w = h_2 - h_1$$

① Sat. liq. at P_L

② Sat. liq. at P_H

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

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

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

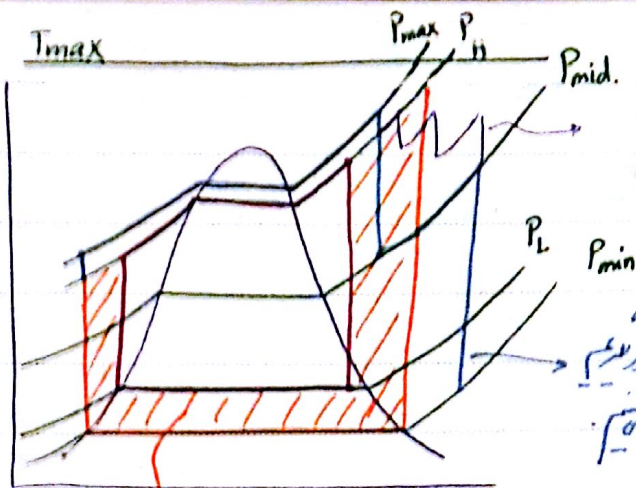
$$\eta_T = \frac{w_a}{w_s}, \quad \eta_c \text{ or } \eta_p = \frac{w_s}{w_a}$$

- 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، دما و فشار در نقاط مختلف به شرح زیر است:



این دو چرخه را مقایسه می‌کنیم
در این چرخه‌ها

برای اینکه در این چرخه
از این چرخه استفاده کنیم

این دو چرخه را مقایسه می‌کنیم
در این چرخه‌ها

1) $P_L = 20 \text{ kPa}$ sat. liq

2) $P_H = 8 \text{ MPa}$

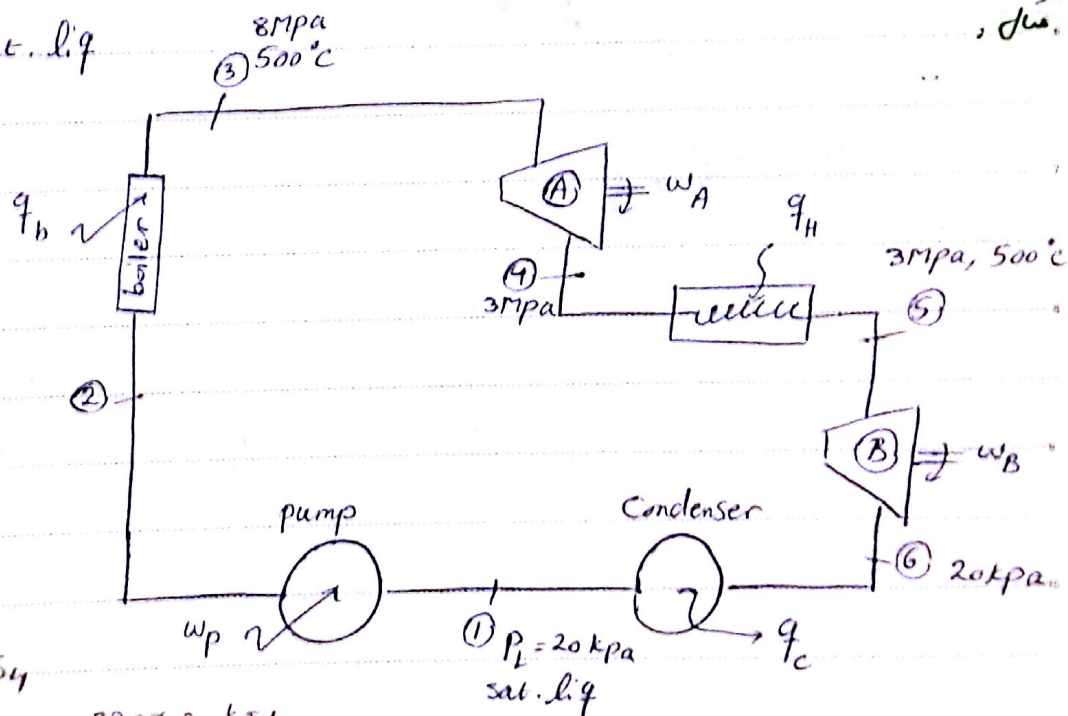
3) $8 \text{ MPa}, 500^\circ\text{C}$

4) $P_{mid} = 3 \text{ MPa}$

5) $3 \text{ MPa}, 500^\circ\text{C}$

6) P_{min}

$w_A = ?$ $\eta_A = ?$



$w_A = h_3 - h_4$, $S_3 = S_4$

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

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

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

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

$$q_H = h_5 - h_4$$

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

$$q_H = 352.44 \text{ kJ/kg}$$

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

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

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

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

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

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

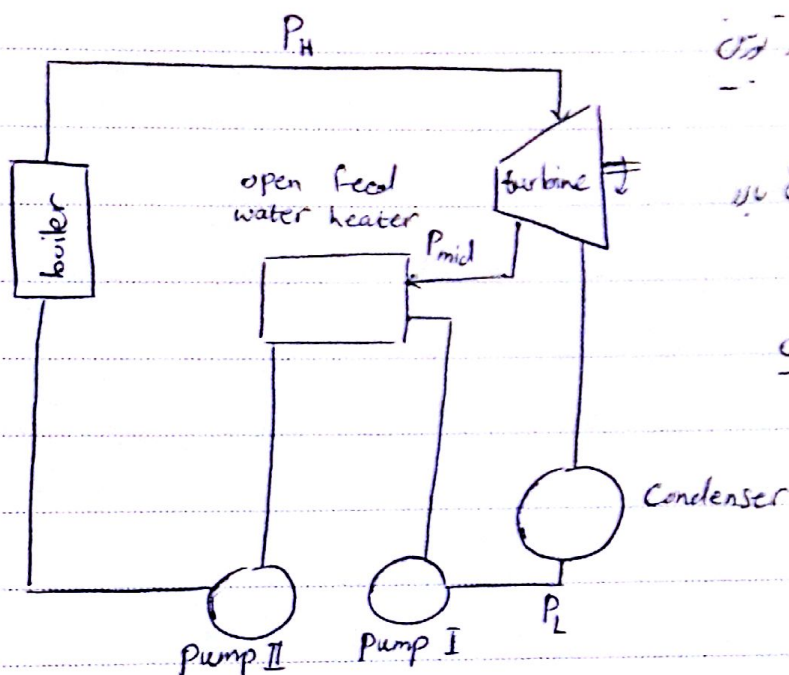
$$\rightarrow w_P = -0.001017(8000 - 20) = -8.12 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \rightarrow h_2 = h_1 - w_P = 259.52 \text{ kJ/kg}$$

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

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

*! در نظر داشته باشید، در این سیستم B, A و ... را در نظر بگیرید! 80%, 90%, 95%

برای افزایش دمایان چرخه می توان سیکل دوباره boiler با آرایش (regeneration) در



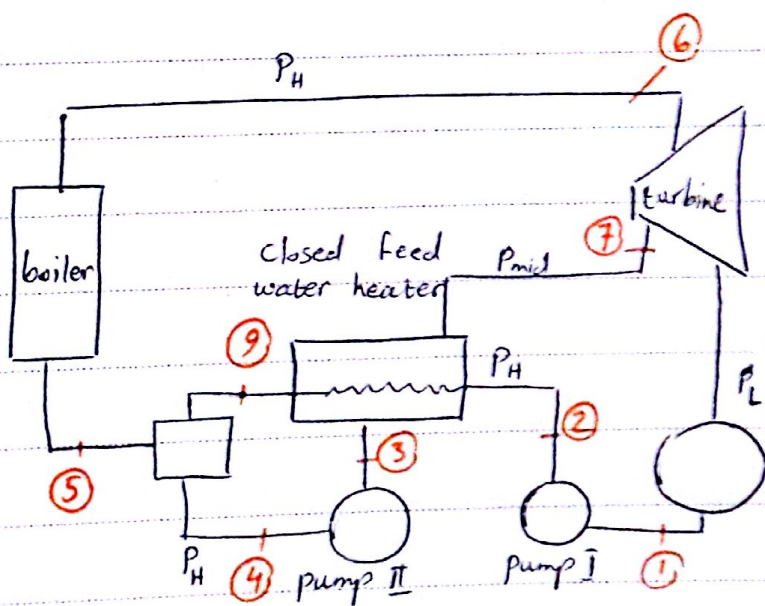
مجموع خروجی در دو آ در دما با بخار خروجی از توربین

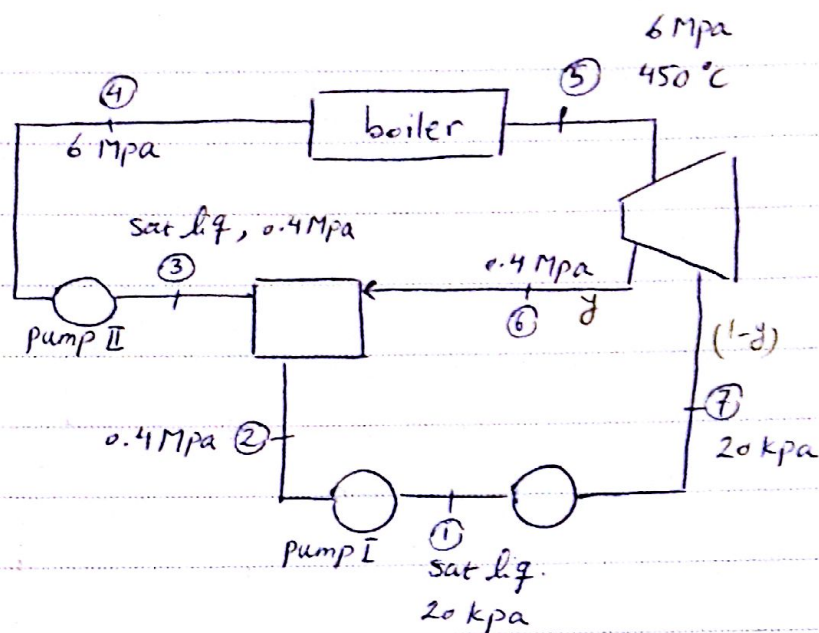
خوار می شود و خروجی کم تر است و مجموع خروجی در دما

خواهد بود. نسبت به چرخه رانین معمولی، این

چرخه مزه بیشتری دارد اما

work output کمتر است!





مکمل: مخلوط است رطوبت دارد

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

⑥ 0.4 MPa, $s_6 = 6.7193 \text{ kJ/kgK}$ $\begin{cases} s_g = 6.8959 \text{ kJ/kgK} \Rightarrow \text{Sat. mix.} \\ s_f = 1.1766 \text{ kJ/kgK} \end{cases}$

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

⑦ 20 kPa, $s_7 = 6.7193 \text{ kJ/kgK}$ $\begin{cases} s_g = 7.9085 \text{ kJ/kgK} \Rightarrow \text{Sat. mix.} \\ s_f = 0.8320 \text{ kJ/kgK} \end{cases}$

$x_7 = \frac{6.7193 - 0.8320}{7.9085 - 0.8320} \rightarrow h_7 = (1-x_7)h_f + x_7h_g = 2213.4 \text{ kJ/kg}$
 $\downarrow \quad \quad \quad \downarrow$
 $251.4 \text{ kJ/kg} \quad 2609.7 \text{ kJ/kg}$

① Sat liq. 20 kPa $\rightarrow h_1 = 251.4 \text{ kJ/kg}$, $v_1 = v_f = 0.001017 \text{ m}^3/\text{kg}$

② $-w_{P,I} = h_2 - h_1 = - \int_1^2 v dp = -v_1(P_2 - P_1) = -0.001017(400 - 20) = -0.39 \text{ kJ/kg}$

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

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

PAPCO

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

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

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

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

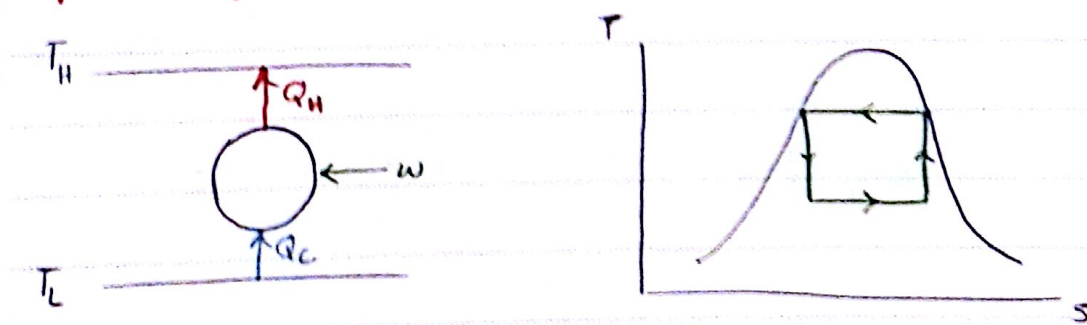
$$q_{boiler} = h_5 - h_4 = 2697.06 \text{ kJ/kg}$$

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

در نظر گرفتن شرایط بحرانی (450°C, 6 MPa) و درجه حرارت مایع در ورودی 20°C.

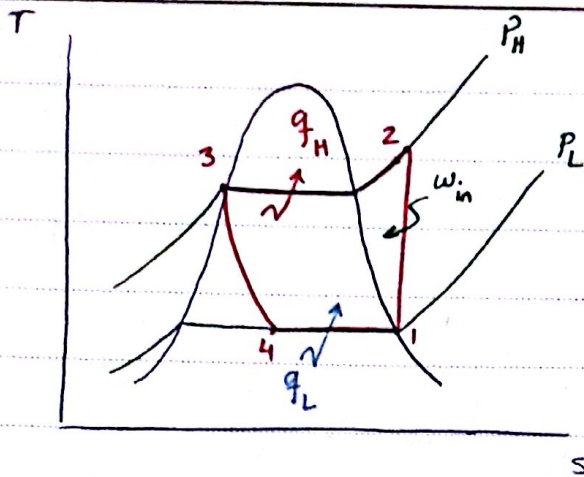
در این حالت، درجه حرارت مایع در ورودی 20°C.

Vapor Refrigeration cycle.



در چرخه مایع، Compressor به عنوان وسیله‌ای برای افزایش فشار و دمای مایع در ورودی به چرخه مایع.

در چرخه مایع، Vapor Compression Refrigeration به عنوان چرخه مایع در نظر گرفته می‌شود.



① Sat. vap. at P_L

1→2 adiabatic, reversible expansion

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

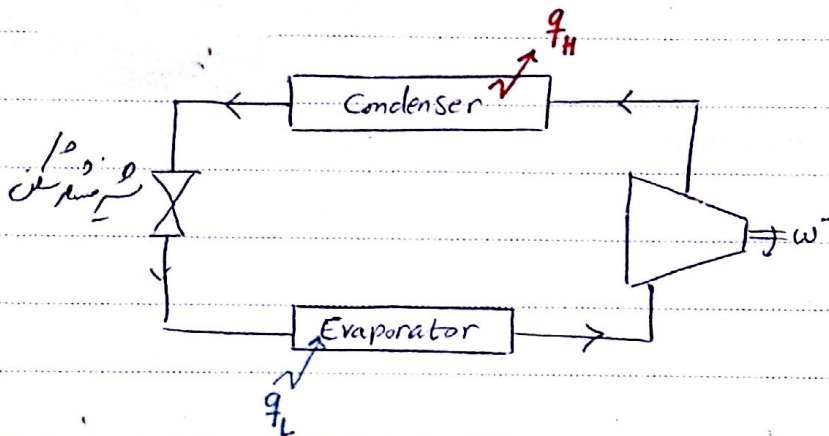
2→3 $\Delta P = 0$

③ Sat. liq. at P_H

3→4 isenthalpic $h_3 = h_4$

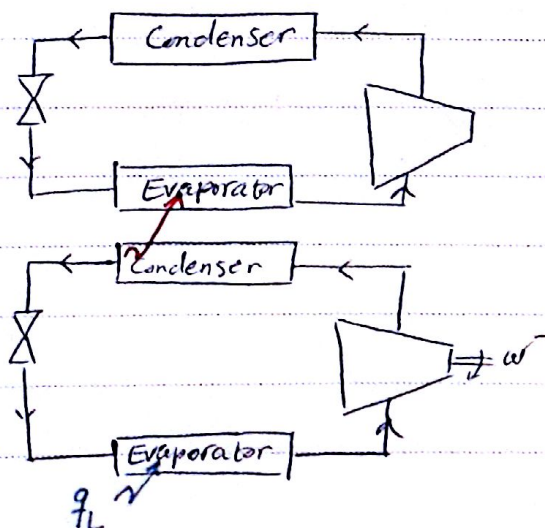
4→1 $\Delta P = 0$

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



Cascade Refrigeration:

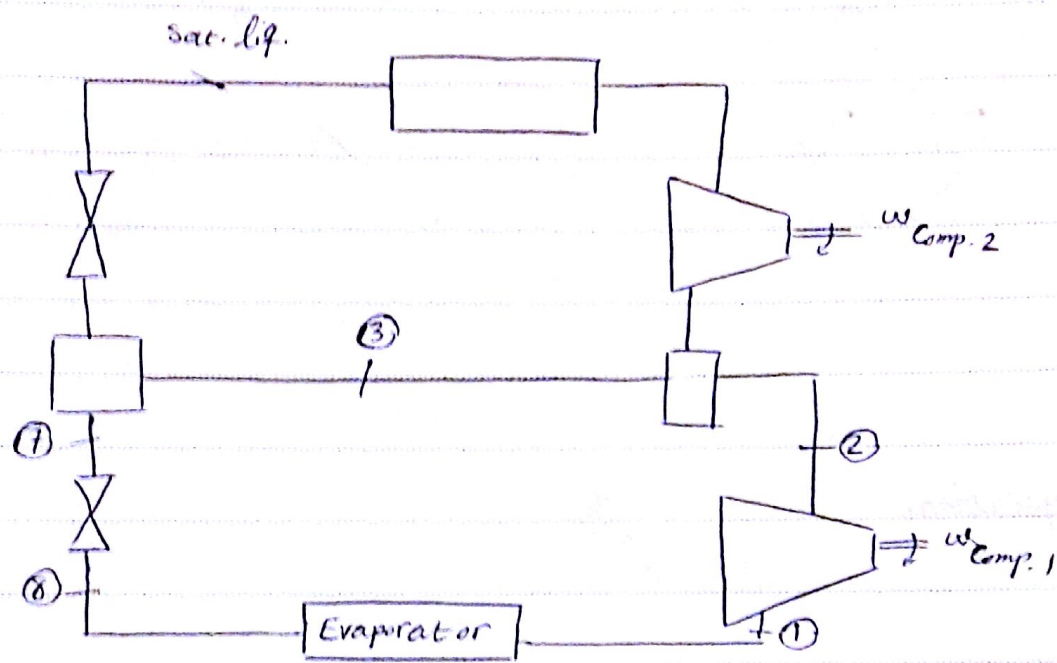
در این سیستم سرمایشی (رایگان) هر دو مدار جداگانه از یکدیگر جدا شده اند و هر دو مدار از یکدیگر جدا شده اند و هر دو مدار از یکدیگر جدا شده اند.



Evaporator چرخه ی زیر سرمایش می کند.

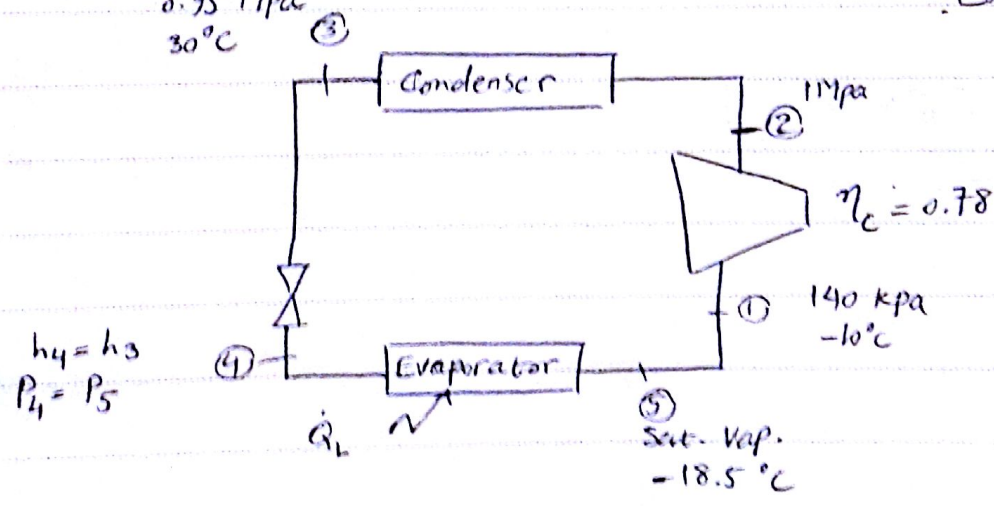
Multi Stage Compression:

کونی دیک از این حوضه می توانیم دریافت



0.95 MPa
 30°C

مقال: سیل داخل R-12 است



کمرچین بی در داخل Compressor

1 m³/min
 w_{Comp}, Q_L, ΔP, Heat gain
 5→1

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

در موتورهای احتراق داخلی، دمای و فشار در طول فرآیند احتراق به شدت افزایش می‌یابد و این امر باعث می‌شود تا نیروی محرکه بیشتری تولید شود.

نیروی محرکه در موتورهای احتراق داخلی، که در صورتی است که در این موتور، احتراق در یک حجم ثابت صورت می‌گیرد، به عنوان موتور حجمی شناخته می‌شود.

در موتورهای احتراق داخلی، دمای و فشار در طول فرآیند احتراق به شدت افزایش می‌یابد و این امر باعث می‌شود تا نیروی محرکه بیشتری تولید شود.

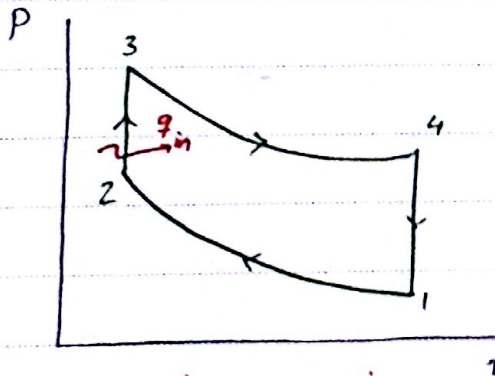
Gas power cycles:

عمل احتراق با استفاده از یک حجم ثابت صورت می‌گیرد اما در صورتی که دمای و فشار در طول فرآیند احتراق به شدت افزایش می‌یابد و این امر باعث می‌شود تا نیروی محرکه بیشتری تولید شود.

ایجاد فرآیند احتراق در یک حجم ثابت، به عنوان موتور حجمی شناخته می‌شود. بنابراین، در موتورهای احتراق داخلی، دمای و فشار در طول فرآیند احتراق به شدت افزایش می‌یابد و این امر باعث می‌شود تا نیروی محرکه بیشتری تولید شود.

است (در فرآیند احتراق)

- Otto cycle:



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

2→3 Constant volume combustion $\Delta V=0$

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

4→1 Constant volume $\Delta V=0$

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

$$\eta = \frac{w_{net}}{q_{in}} \quad \text{where } w_{net} \text{ is the net work output and } q_{in} \text{ is the heat input.}$$

Air Standard Assumption:

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

isentropic: $\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}, \quad \gamma = \frac{C_p}{C_v} \quad \left/ \quad \frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{v_2}{v_1}\right)^{\gamma-1} \right.$

$$q_{in} = \Delta u = C_v (T_2 - T_1)$$

P4PCD

$$\int p dv$$

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

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

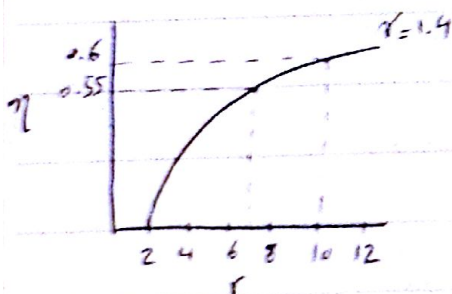
$$\rightarrow \eta = \frac{w_{net}}{q_{in}} = \frac{q_{net}}{q_{in}} = \frac{q_{in} - q_{out}}{q_{in}} = 1 - \frac{C_v^B (T_4 - T_1)}{C_v^B (T_3 - T_2)}$$

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

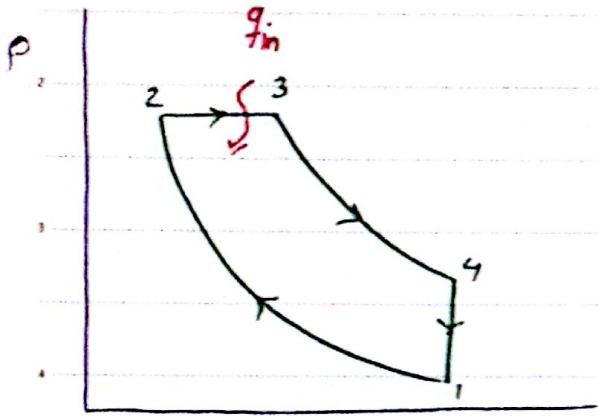
$$\left. \begin{array}{l} \frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{v_2}{v_1} \right)^{\gamma-1} , \quad \frac{T_3}{T_4} = \left(\frac{v_4}{v_3} \right)^{\gamma-1} \\ v_2 = v_3 \\ v_4 = v_1 \end{array} \right\} \rightarrow \frac{T_1}{T_2} = \frac{T_4}{T_3} \rightarrow \frac{T_4}{T_1} = \frac{T_3}{T_2} \quad \left. \begin{array}{l} \eta_{otto} = 1 - \frac{T_1}{T_2} \end{array} \right\}$$

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

$$\rightarrow \boxed{\eta_{otto} = 1 - \frac{1}{r^{\gamma-1}}} \quad \text{در یک چرخه آو کامل حجم و دما تغییر می‌کند، اما دما و حجم در ابتدا و آخر یکسان است.}$$



- Diesel cycle:

1 → 2 reversible, adiabatic compression $\Delta S = 0$ 2 → 3 $\Delta P = 0$ 3 → 4 $\Delta S = 0$ 4 → 1 $\Delta P = 0$

این چرخه چنانچه چرخه را می توانست به این صورت که ابتدا هوا فشرکم شد، و

سپس دمای آن را به وسیله تزریق سوخت و احتراق افزایش دادند.

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

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

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

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

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

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

$$\rightarrow \eta = 1 - \frac{q_{\text{out}}}{q_{\text{in}}} = 1 - \frac{C_v^{\text{ig}} (T_4 - T_1)}{C_p^{\text{ig}} (T_3 - T_2)} = 1 - \frac{T_4 - T_1}{\gamma (T_3 - T_2)} = 1 - \frac{\bar{T}_1 \left(\frac{T_4}{\bar{T}_1} - 1 \right)}{\gamma \bar{T}_2 \left(\frac{T_3}{\bar{T}_2} - 1 \right)}$$

$$\frac{\bar{T}_1}{\bar{T}_2} = \left(\frac{v_2}{v_1} \right)^{\gamma-1}, \quad \frac{\bar{T}_3}{\bar{T}_4} = \left(\frac{v_4}{v_3} \right)^{\gamma-1}, \quad \frac{\bar{T}_1}{\bar{T}_2} = \frac{1}{r^{\gamma-1}}$$

$$v_4 = v_1$$

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

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

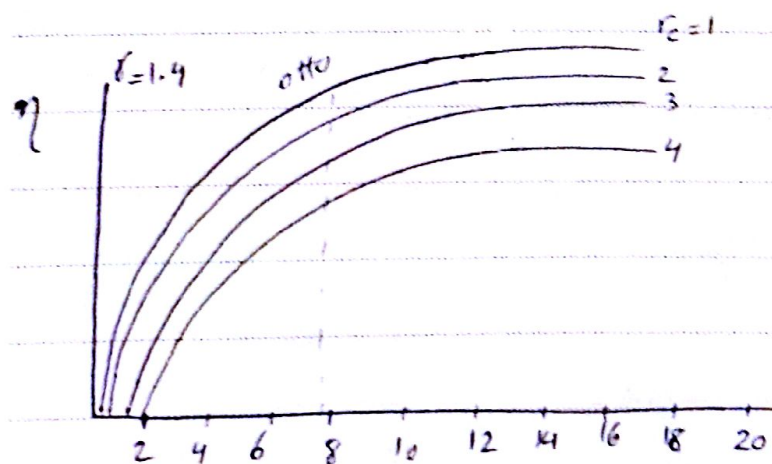
$$\rightarrow \frac{T_3}{T_2} = \frac{1}{r_c^{\gamma-1}} \frac{T_4}{T_1}$$

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

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

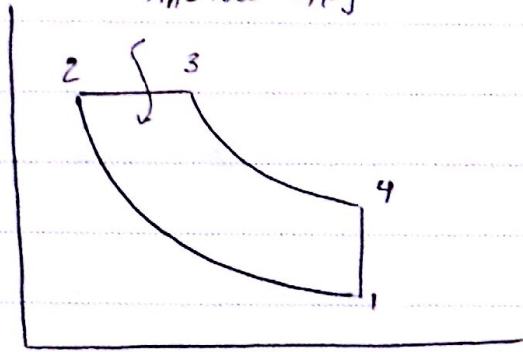
$$\rightarrow \eta_{\text{Diesel}} = 1 - \frac{1}{r^{\gamma-1}} \left\{ \frac{r_c^{\gamma} - 1}{\gamma(r_c - 1)} \right\}$$

اگر $r_c = 1$ تبہ افادہ ختم ہوتا ہے اور دیکھیں کہ اسے (درجہ اول میں ملے گا) $(r_c > 1)$



Diesel

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



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

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

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

$$R = 0.287$$

$$C_v^{ig} = 0.7165$$

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

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

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

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

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

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

$$(p v = R T)$$

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

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

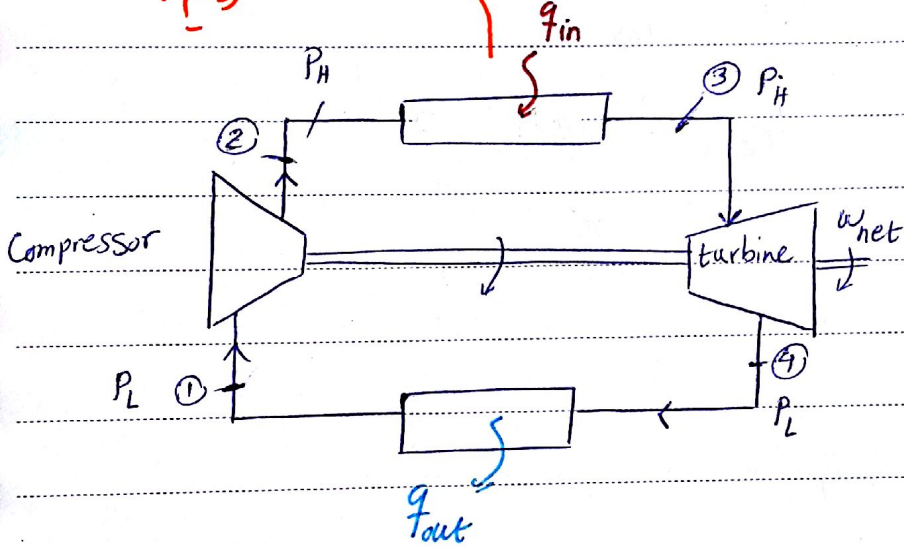
$$T_4 = 1315 \text{ K}, P_4 = 456.3 \text{ kPa}$$

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

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

- Brayton cycle:

۱. های خارجی حاصل از احتراق پس از توربین همچنان بالا می‌روند به همین دلیل مبردان از این مایه‌ها می‌توان پس گرم کن سیکل
 ۲. در رور می‌باشد. Boiler استفاده کرد (جوشی می‌کند)
 ۳. عمل احتراق را باید سیکل گناردن جایگزین کرد.



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

2 → 3 $DP = 0$

3 → 4 $\Delta S = 0$

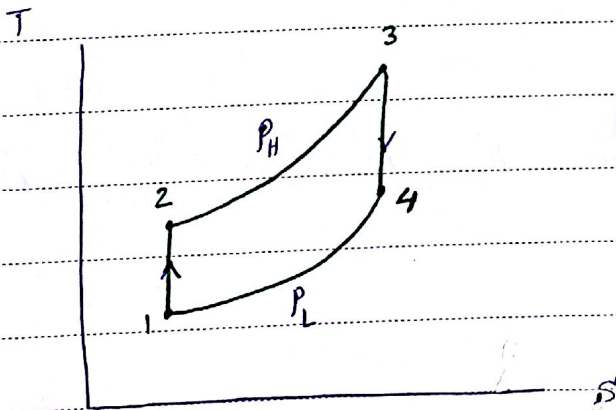
4 → 1 $DP = 0$

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

air standard assumption

1. ideal gas

2. C_p^{ig} constant



$$q_w = h_e - h_i$$

1 → 2 isentropic:

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

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

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

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

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

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

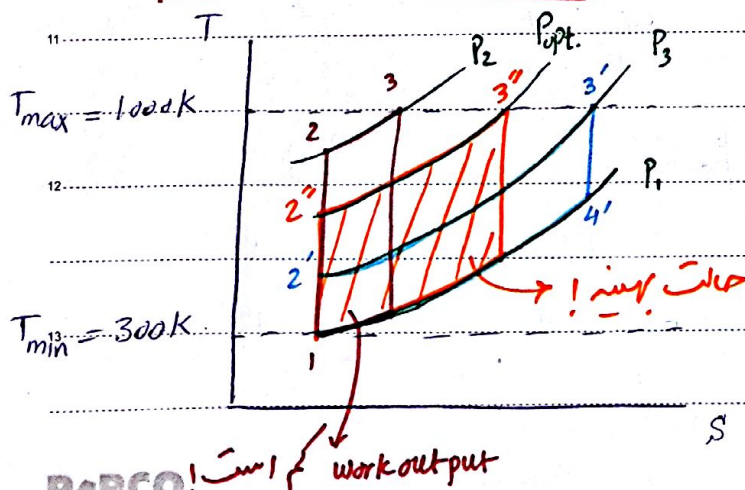
$$\left. \begin{aligned} \frac{T_1}{T_2} &= \left(\frac{P_1}{P_2} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \\ P_1 &= P_4, P_2 = P_3 \end{aligned} \right\} \rightarrow \frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{P_4}{P_3} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = \frac{T_4}{T_3} \rightarrow \frac{T_1}{T_2} = \frac{T_4}{T_3} \rightarrow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

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

$$9 \text{ pressure ratio: } r_p = \frac{P_2}{P_1}$$

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

نشان دهید که برای دمای ورودی و خروجی مشخص، رانندگی در نقطه بهینه، رانندگی در نقطه بهینه است.



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

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

ϕ_i : فوگاسیتی خرد حاصل
 ϕ : فوگاسیتی مخلوط
 $\hat{\phi}_i$: فوگاسیتی خرد در مخلوط

و برای حالت 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 محصل ایده‌آل است: $x_i = 1$

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

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

حالتی که بتوان $T \rightarrow$ 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 باشند، خواهیم دید که ϕ_i^1 تابعی از T, P و y_i است (real mix. of real gases)

در اینجا با چند حالتی خاص و خطا مواجه می‌شویم! پس برای سادگی فرض می‌کنیم $\phi_i^1 = \phi_i$ و نیز تابعی از T, P

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

(ideal gas)

در حالتی که ثابت بماند، ϕ_i تابعی از T و P است و سایر شرایط تابع آن هستند.

حالتی که باید اصلاح شود و صورت زیر است (عملی غیر ایده‌آل)

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

$\rightarrow x_i, T$

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

اخراج

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

معادلات ترمودینامیک:

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

سیستم بسته، ثابت مکان

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

* از این پس خصوصیات مخصوص را با U و خصوصیات کم را با nU نمایش می‌دهیم (nV, V, nS, S, nH, H)

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

(مربوط به تغییرات بیرونی)

معادلات اساسی 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، می‌توانیم به دست آوردن دما و فشار ساده تر است، رابطه گیبس

بسیار حدود استاندارد ترمودینامیک

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$9. \rightarrow d(nA) = d(nU) - T d(nS) \leq 0 \rightarrow d(nA)_{T, nV} \leq 0$$

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

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

11. طبیعتاً، هر مکان همواره تعادل را در شرایط مختلف به دست می‌آورد.

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

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

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

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

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

← جمع بندی: معیارهای تعادل

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

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

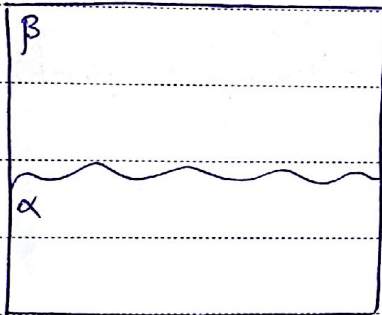
$$** d(nG)_{T, P} = 0 \rightarrow$$

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

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

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

حال به بررسی تعادل مایع و بخار در سیستم‌های یک‌جزئی می‌پردازیم



- closed system

- 2 phase α, β

- single component.

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

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

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

$$\xrightarrow{\text{جابجایی}} d(nG) = (G^\alpha - G^\beta) dn^\alpha + n^\beta dG^\beta + n^\alpha dG^\alpha = 0$$

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

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

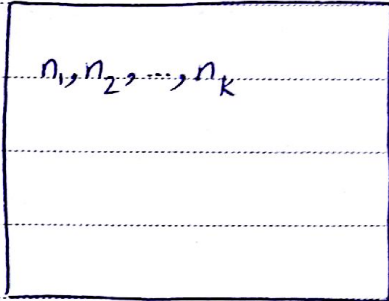
12 حال (بخش سوم) را برای شرایط از فازها می‌زنیم!

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

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

تغییر در حالت متخلخل (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 (تغییر برای این سیستم داریم):

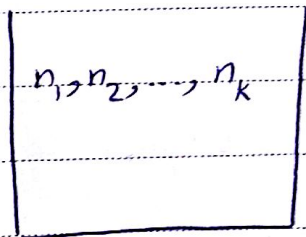
$$d(nG) = (nV)dp - (nS)dT \quad (1)$$

حالت این سیستم متغییر است و دالاس یکدیگر رخ می دهد، تغییری در مقدار مول ها ای را می بیند (تغییر در حالت متخلخل است).

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

تغییر (1) و (2) می باشد:

$$\left[\frac{\partial(nG)}{\partial P} \right]_{T,n} = nV, \quad \left[\frac{\partial(nG)}{\partial T} \right]_{P,n} = -nS$$



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

حالت این 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:

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

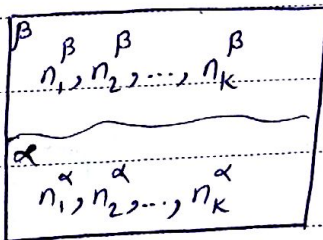
$$\Rightarrow d(nG) = (nV)dp - (nS)dT + \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i$$

* 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 سبب آروزش را برای هر فاز جداگانه می‌نویسیم:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

حال به دنبال مدلی هستیم که بتوانیم تانسین شیمیایی خود را به P, 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^g = خصوصیات خردی در صورت گاز ایده آل

M_i^g = خصوصیات خردی خاص در صورت گاز ایده آل

قضیه لین در صورت زیر بیان می‌شود:

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

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

$$nG^g = ?$$

$$G = H - TS \rightarrow nG^g = nH^g - T(nS^g)$$

$$H^g = ?$$

$$S^g = ?$$

$$nG^g = ?$$

$$1) H^g :$$

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

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

برای گاز ایده آل H فقط تابعی از دماست و مستقل از فشار است

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

میانگین

2) S^ig :

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

* روابط ماکسول

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

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 :

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

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

(7) را جایگزین

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

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

حالا می‌توانست روابط (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

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

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

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

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

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

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

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

(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:

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

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

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

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

حل به روش آنتالپی

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

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

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

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

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

محاسبه آنتالپی بن سار از خصوصیات خارج صفت می‌شود.

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

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

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

در حالت بن سار $G_i^l(T, P_i^{sat}) = G_i^i(T, P_i^{sat})$ و این را می‌توانیم از آنتالپی 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 ۳ غرضه صورت زیر موجود است

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

a) Bubble pressure:

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

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

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

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

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

b) Dew pressure:

$$t = 105^\circ \text{C}$$

$$y_1 = 0.45 \quad \left\{ \begin{array}{l} P = ? \\ x_k = ? \end{array} \right.$$

$$y_2 = 0.32$$

$$y_3 = 0.23$$

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

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

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

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	2.187×10^{-3}	0.189
2	0.32	86.11	3.716×10^{-3}	0.320
3	0.23	40.37	5.697×10^{-3}	0.491
			1.160×10^{-2}	1.000

$$P = 86.21 \text{ kPa}$$

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

✓ باروری :

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

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

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^{sat}

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

4. Check $\sum y_k = 1$

YES
 DONE!

NO

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

* select a key component i (یکم از اجزاء را به گونه انتخاب کنیم که سبب برین خرد)

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

* α_{ki} = Relative Volatility (خرد i فراتر است $\alpha_{ki} > 1$) $\rightarrow \alpha_{ki} = \frac{P_k^{sat}}{P_i^{sat}}$ (فراریت نسبی) α ?

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

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

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

خرد k خالص در دسترس

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

6. check if $t = t_0$

YES

$$y_k = x_k P_k^{sat} / P$$

NO
 $t_0 = t$

* $P = 90 \text{ kPa}$

$x_1 = 0.47$

$x_2 = 0.18$

$x_3 = 0.35$

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

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

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

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

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

② pick key component : Comp. 1

t	101.12	92.73	94.27	92.99
α_{11}	1	1		
α_{21}	0.4136	0.2896		
α_{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°C :

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

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

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

برای نوشتن برنامه در MATLAB

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

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

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

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

2. pick a key component i:

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

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

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

$$6. \quad \text{check } |t - t_0| < 0.01$$

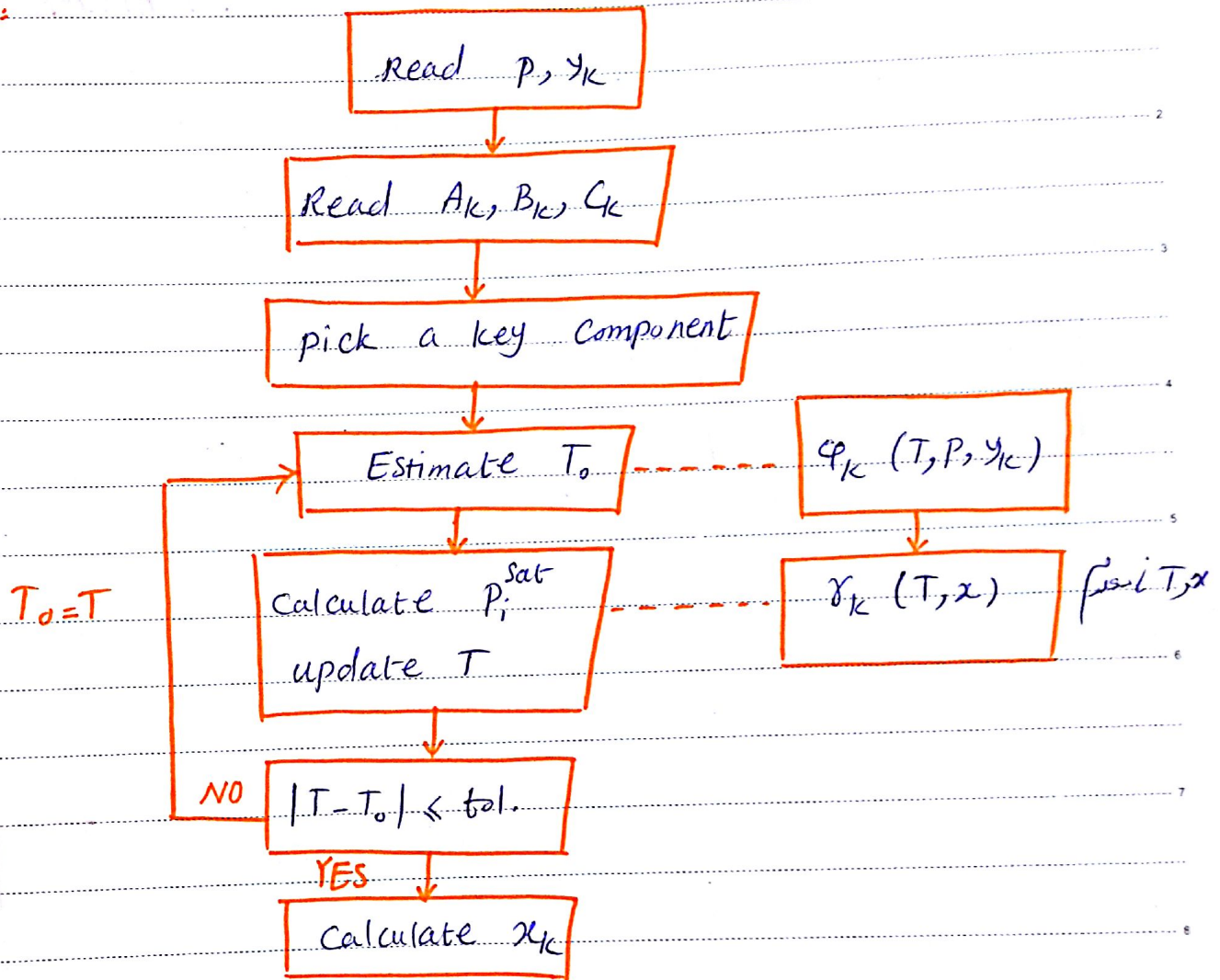
NO

$t_0 = t$

YES

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

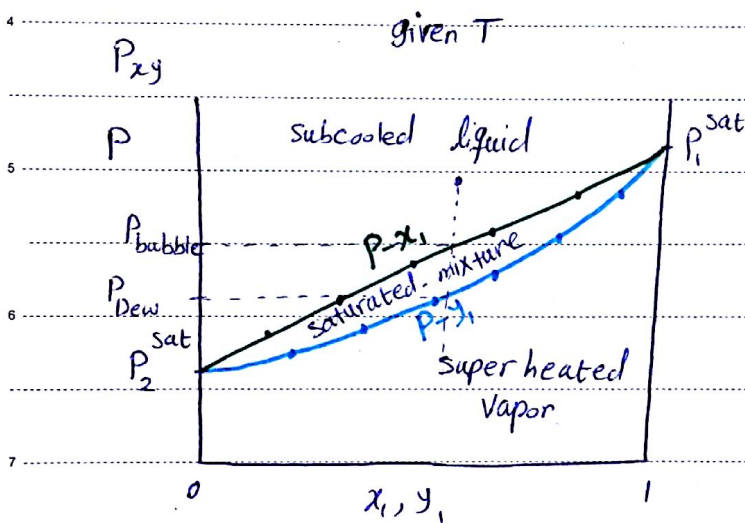
Dew T :



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

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

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



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

$$\begin{aligned} P &= y_1 P + y_2 P \\ &= x_1 P_1^{\text{sat}} + x_2 P_2^{\text{sat}} \\ &= x_1 P_1^{\text{sat}} + (1 - x_1) P_2^{\text{sat}} \end{aligned}$$

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

حساب x_1 و y_1 از این دو معادله

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

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

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

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

Bubble pressure:

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

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

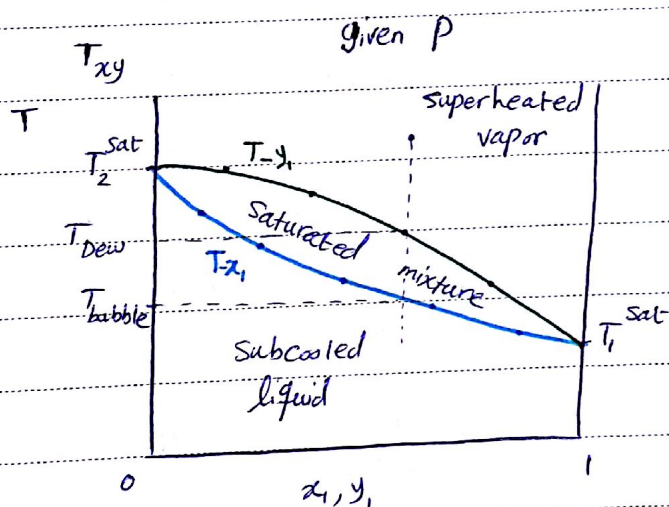
Dew pressure:

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

$$x_1 = ?$$

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

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



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:

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

$$y_1 = ?$$

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

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

1 - Dew Temperature:

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

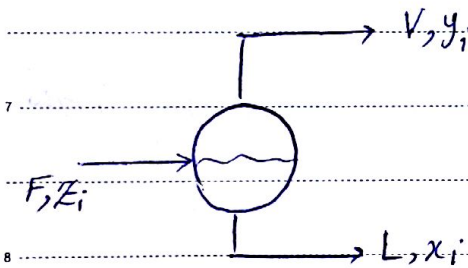
$$x_1 = ?$$

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

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

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

6 Flash vaporization calculation:



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

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

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

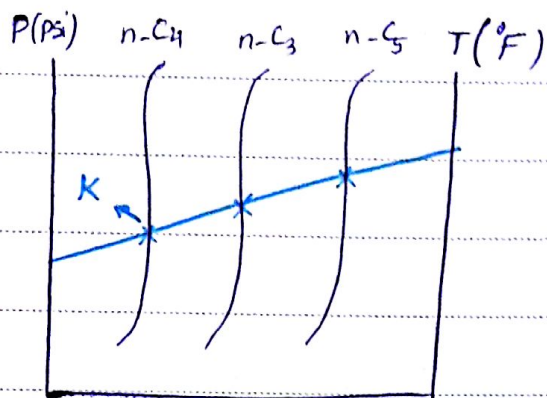
$$\text{if } F=1, \quad L+V=1$$

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

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

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

تعريف K-value

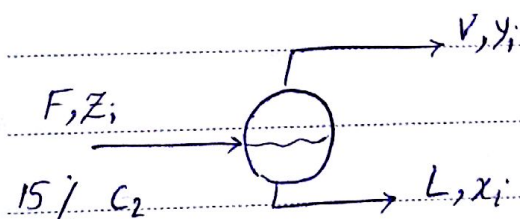


... K_i ...

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

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

... ω ...



15% C_2
20% C_3
60% $i-C_4$
5% $n-C_4$

$L = 0.75$
 $V = 0.25$

$\rightarrow P = ?$

80 °F

100 psi, 80 °F

1. select a P

2. obtain K_i

$$3. y_i = \frac{Z_i K_i}{1 + V(K_i - 1)}$$

4. check if $\sum y_i \approx 1$

Comp.	Z_i	K_i	$y_i = \frac{Z_i K_i}{1 + V(K_i - 1)}$
C_2	0.15	4.5	0.3600
C_3	0.2	1.47	0.2631
$i-C_4$	0.6	0.6	0.4000
$n-C_4$	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 $y_i < 1 \rightarrow P = 1$

* برای بیان دلائل انحراف فاز بخار از حالت ایده آل از ضریب فعالیت استفاده می‌کنیم. برای بیان دلائل انحراف فاز مایع از

حلول ایده آل ضریب فعالیت را به کار می‌بریم

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

مقادیر ضرایب فعالیت را می‌توان با استفاده از معادله حالت مناسب بدست آورد

✓ خصوصیات خرد

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

خصوصیات خرد بنابر خصوصیات ایخرد در مخلوط 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، بنابراین 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.

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

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

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

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

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

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

$$\text{حاصل می شود (3) و (4) در (2) قرار دهیم} \rightarrow ndM + M dn = n \left(\frac{\partial M}{\partial p} \right)_{T,x} dp + n \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{p,x} dT + \sum \bar{M}_i (x_i dn + n dx_i)$$

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

از اینجا که dn می توانیم در برابر بگذاریم و چهارم مختلف داشته باشند، شرط فوق را می توانیم به عبارت حاصل

هر دو برابر صفر باشد.

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

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

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

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

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

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

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

$$6. dG = VdP - SdT$$

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

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

$$8. \text{real Fluid: } dG = RT d \ln f \quad (2) \quad \rightarrow \text{معادله از مسیر رانل (نویسنده)}$$

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

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

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

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

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

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

با استفاده از معادله حالت

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

مقدار این ها در جدول موجود است.

در جدول موجود است

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

در جدول موجود است

Fugacity and fugacity coefficient of component i in mixture

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

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

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

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

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

$\rightarrow$ دایع مولان نسبت فوقاستیه دمای از مساحتی واقعی است.

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

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

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

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

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

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

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

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

$\rightarrow$ نسبت $\ln \phi$ به $\ln \phi$ خصوصیتی است.

حال برای ϕ_i به عبارتی حالت (EOS) نیاز داریم و برای ϕ_i باید از موازنه اختلاط

(mixing rules) استفاده کنیم و برای ϕ_i به ϕ_i و ϕ به راجعه میزنیم و نسبت 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 نسبت عددی، حاصل $\ln q^\circ$ و $\ln q'$ برآید و این حاصل برآورد توانی از P_r, T_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 سه قسمت است: $Z-1$ ، $-\ln Z$ و $\frac{1}{RT} \int_V^{\infty} \left[P - \frac{RT}{V} \right] dV$
 هر یک از این سه قسمت دارای معنی فیزیکی است. P را با جایگزینی P در انتگرال می توانیم حساب کنیم.

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

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

* فرمول Z از معادله peng-Robinson Z است:

$$Z^3 + (B-1)Z^2 + (A-3B^2-2B)Z + (B^3+B^2-AB) = 0$$

 { Small root, liquid phase
 { large root: vapor phase

ماحول صدارت درج 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 خارج می‌شود، از ریسی کوکٹر مقدار q_i خارج می‌شود، از ریسی کوکٹر مقدار q_i خارج می‌شود.

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

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

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

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

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

$\sqrt{q}$:

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

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

رابطه فوق را برای اجزای حاصل می‌آوریم. حال آنکه ما برای محاسبه این کمیت (این کمیت) در معادله حالت می‌توانیم استفاده کنیم.

(محاسبه است!)

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

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

3 برای یافتن a_M و b_M نیاز به قوانین اختلاط داریم (a) نامش از نیروهای بین مولکولی، b نامش از حجم مولکول‌ها می‌باشد)

4 - Mixing rules (classic mixing rules):

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

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

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

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

$$\begin{cases} a_{ii} = a_i & (\text{pure component}) \\ k_{ij}: & \text{binary interaction parameters} \end{cases}$$

↳ از لحاظ آرایش درست می‌باشد

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

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

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

Virial equation for mixtures:

$$b_p = \frac{B_M P}{RT} \xrightarrow{\text{Mixing rules}} \left\{ \begin{aligned} B_M &= \sum_i \sum_j y_i y_j B_{ij} \quad , \quad B_{ij} = B_{ji} \\ B_{ii} &= B_i \quad (\text{for pure species}) \\ \frac{B_i P_{ci}}{RT_{ci}} &= B^0 + w_i B' \quad \left\{ \begin{aligned} B^0 &= 0.083 - \frac{0.422}{T_{ri}^{1.6}} \\ B' &= 0.139 - \frac{0.172}{T_{ri}^{4.2}} \\ T_{ri} &= T/T_{ci} \end{aligned} \right. \end{aligned} \right.$$

$$\begin{aligned} \text{* Prausnitz: } \left\{ \begin{aligned} B_{ij} &= \frac{RT_{cij}}{P_{cij}} (B^0 + w_{ij} B') \rightarrow \left(\begin{aligned} &\text{for } B^0, B' \text{ use Pitzer} \\ &\text{equations with } T_{rij} = \frac{T}{T_{cij}} \end{aligned} \right) \\ w_{ij} &= \frac{w_i + w_j}{2} \\ T_{cij} &= (T_{ci} T_{cj})^{1/2} (1 - k_{ij}) \\ P_{cij} &= \frac{Z_{cij} R T_{cij}}{V_{cij}} \\ Z_{cij} &= \frac{Z_{ci} + Z_{cj}}{2} \\ V_{cij} &= \left(\frac{V_{ci}^{1/3} + V_{cj}^{1/3}}{2} \right)^3 \end{aligned} \right. \end{aligned}$$

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

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

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

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) $\ln \varphi$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

اگر خواهم اعرف فاز مایع را نیز نسبت به محلول ایده آل «نظر بگیرم» دارم:

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

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

مابراین در روابط مایع با جایگزین کردن x به جای y ، مدل $\hat{\phi}_i^l$ را می‌سازیم و بر سر $\hat{\phi}_i^l$ معادله‌ی زیر را می‌نویسیم:

حواضد بر (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 منجم ضریب فعالیت استفاده می‌کنیم. (approach $\gamma-\phi$)

بین منجم ابتدا به تعریف خواص اقرون (اضافه) می‌پردازیم:

$$M^R = M - M^{\text{id}} \quad (\text{خواص اقرون مانده}) \rightarrow \text{اعرف منجم خیار از منجم گاز ایده آل}$$

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

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

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

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

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

از قبل می‌دانیم:

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

$$\left. \begin{aligned} G_i &= RT \ln f_i + \theta_1(T) \\ \bar{G}_i &= RT \ln \hat{f}_i + \theta_2(T) \end{aligned} \right\} \text{چون } G_i = \bar{G}_i \text{ باید برابر باشد} \quad \theta_1 = \theta_2 \text{ و } \theta \text{ همان ثابت همبستگی است.}$$

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

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

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

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

بنابراین می‌توان نسبت به $\frac{G^E}{RT}$ خصوصیت‌های زیر را برقرار داشت:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

در اینجا V_i به عنوان میانگین از $V_i^{sat,l}$ و $V_i^{sat,v}$ در نظر گرفته می‌شود

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

* در اینجا $V_i^{sat,l}$ به عنوان میانگین از $V_i^{sat,l}$ و $V_i^{sat,v}$ در نظر گرفته می‌شود. Rackett

0.2857

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

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

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

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

$\delta_i = \frac{y_i p}{x_i p_{sat}}$ نیابری یا اعمال فرقی بین y_i و x_i را نشان می‌دهد. T, p و x_i در میان مقادیر δ_i را بدست آورده.

Margules equation.

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

برای یافتن این پارامترها میزان درجۀ سیستم (درجۀ غلظت) را در حسب x_1 رسم کرد و با توجه به رسم و عرض از مبدأ $\frac{G^E}{x_1 x_2 RT}$ مقادیر A_{12} و A_{21} را بدست آورد.

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

$\frac{G^E}{RT} = \sum x_i \ln \phi_i = x_1 \ln \phi_1 + x_2 \ln \phi_2$ (Binary systems)

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

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

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

$\ln \phi_1 = \left[\frac{\partial \left(\frac{n G^E}{RT} \right)}{\partial n_1} \right]_{T, p, n_2} = \frac{(n_1 + n_2)^2 \frac{n_1 n_2}{(n_1 + n_2)^2} - 2 n_1^2 \frac{n_2}{(n_1 + n_2)} A_{21} + \frac{n_2^2 (n_1 + n_2)^2 - n_1 n_2^2 2(n_1 + n_2)}{(n_1 + n_2)^4} A_{12}}$

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

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

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

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

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

معادله های خواص راست

برای بررسی سازگاری رابطه ها از نظر ترمودینامیکی داریم

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$\Rightarrow x_1 \frac{d \ln \gamma_1}{dx_1} + x_2 \frac{d \ln \gamma_2}{dx_1} = 2x_1x_2(A_{21} - A_{12}) + 4(A_{12} - A_{21})x_1x_2 \overbrace{[x_1 + x_2]}^1$$

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

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

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

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

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

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

$$\frac{G^E}{RT}$$

$$= x_1x_2(A_{21}x_1 + A_{12}x_2) \quad , \quad \text{Binary } (x_1 + x_2 = 1)$$

مابراین

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

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

$$\overset{D}{\delta_i} = \frac{y_i P}{x_i P_i^{sat}} = \checkmark \rightarrow \frac{G^E}{RT} = \checkmark \quad \text{مثلاً برای } \Phi_i = 1 \text{ داریم}$$

$$\frac{G^E}{x_1x_2RT} \text{ و } \overset{D}{\delta_i} \text{ را حساب کنیم و از روی سید مابراین با محاسبه مقدار } \frac{G^E}{x_1x_2RT} \text{ و } \overset{D}{\delta_i} \text{ محاسبه می‌شود}$$

عرض از سید آن، مقادیر A_{21} و A_{12} محاسبه می‌شود

① MEK (متانول/کترن)

② Toluene
at $T=50^{\circ}\text{C}$

$$\gamma_1 = \frac{y_1 P}{x_1 P^{\text{sat}}}$$

$$\gamma_2 = \frac{(1-y_1) P}{(1-x_1) P_2^{\text{sat}}}$$

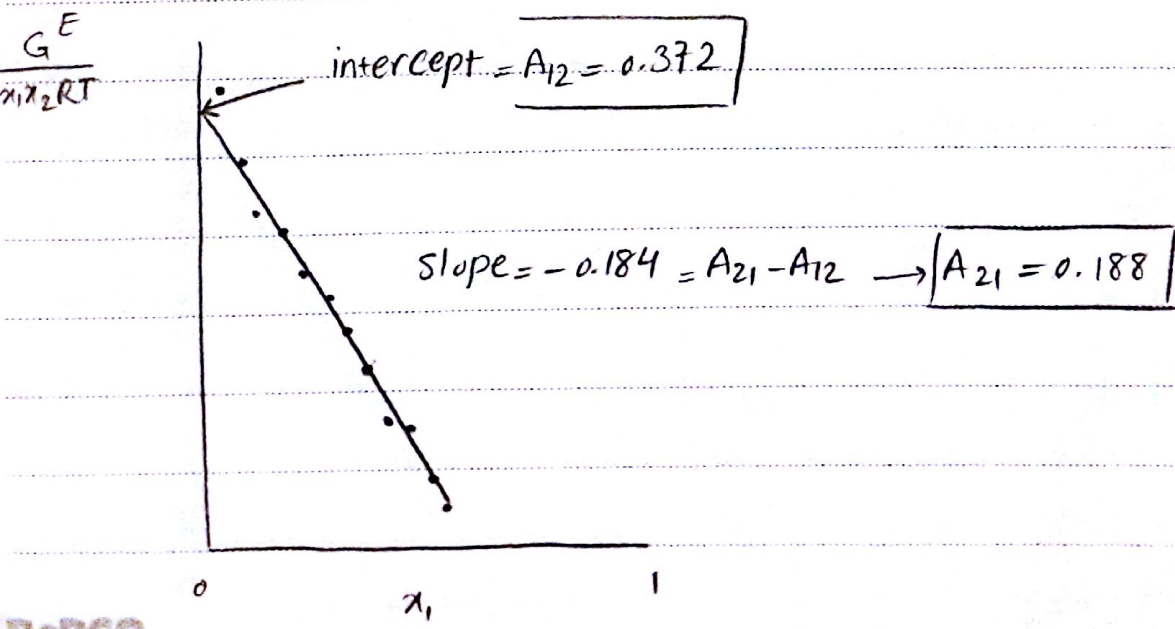
$$x_1 \ln \gamma_1 + (1-x_1) \ln \gamma_2$$

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

P (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



✓ حال حاضر آنرا در حالت غلبه، می‌توانیم A_{12} و A_{21} را به عنوان پارامترهای ثابت نیز در نظر بگیریم.

علاوه بر معادله مارگولس، می‌توانیم برای G^E رابطه‌ها را بنویسیم.

Redlich-Kister (for binary systems):

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

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

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

$$\begin{aligned} \text{Case 3) } D = E = \dots = 0 \rightarrow \frac{G^E}{x_1 x_2 RT} &= B + C(x_1 - x_2) \\ &= B(x_1 + x_2) + C(x_1 - x_2) \\ &= \underbrace{(B+C)}_{A_{21}} x_1 + \underbrace{(B-C)}_{A_{12}} x_2 \quad \text{Margules} \end{aligned}$$

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

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

van Laar :

این مدل عکس مدل Redlich-Kister است و از لحاظ ترمودینامیکی سلفار مناسب.

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

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

$$\rightarrow \frac{x_1 x_2}{G^E/RT} = \left(\frac{1}{A'_{21}} - \frac{1}{A'_{12}} \right) x_1 + \frac{1}{A'_{12}} \rightarrow \frac{x_1 x_2}{G^E/RT} = \text{بر حسب } x_1 \text{ میزان پارامترها}$$

این معادله را در دست آورده ...

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

باجایگذاری 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 مولد مختلف، ممکن است تغییر نقطه توزیع غلظت وجود داشته باشد و ترکیب مولد 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):

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

Λ_{12} و Λ_{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 مولی‌های 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:

Δ_{12}, Δ_{21}	}	V_1, V_2, V_3
Δ_{13}, Δ_{31}		a_{21}, a_{12}
Δ_{23}, Δ_{32}		a_{31}, a_{13}
		a_{23}, a_{32}

Dew $T = ?$ مسئله: دمای تبخیر از اطلاعات زیر ثابت آورده

Known P, y_k
 Calculate T, x_k

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

$\Phi_k = 1, \gamma_k = 1$

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

$T = \sum y_k T_k^{\text{sat}} \rightarrow$ use T to obtain P_k^{sat} (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

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

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

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

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

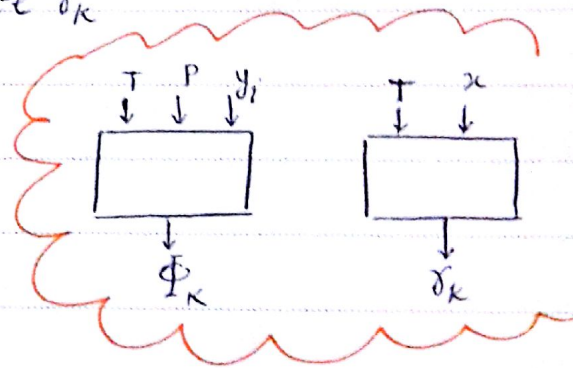
6 $\rightarrow$ update $V_i^{\text{sat}}, P_i^{\text{sat}}, q_i^{\text{sat}}, \hat{\varphi}_i, \bar{\Phi}_i$

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

γ_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 (δ_k)

outer loop (T)

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

obtain

p_k^{sat}, Φ_k using T^{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 δ_k^{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

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

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

Known p, x_k
Calculate T, y_k

مسئله: با دانستن از اطلاعات زیر دما و ترکیب را محاسبه 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) $\frac{\sum x_k T_k^{sat}}{\sum x_k}$

Calculate p_k^{sat}, γ_k

Select key component i

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

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

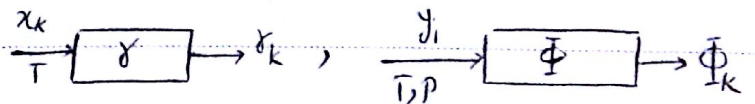
calculate T^{old} using (32): $T = \frac{B_i}{A_i - \ln p_i^{sat}} - C_i$ (32)



→ Evaluate p_k^{sat}

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

Evaluate Φ_k, γ_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

$\begin{cases} \text{known } T, x_k \\ \text{calculate } p, y_k \end{cases}$
 مثال: باستفاده از رابطه زیر، p و y_k را محاسبه کنید.

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

Calculate $P_k^{\text{sat}}, \gamma_k$

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



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

Evaluate Φ_k



Calculate p using (28)

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

$\begin{cases} \text{known } T, y_k \\ \text{calculate } p, x_k \end{cases}$
 مثال: با استفاده از رابطه زیر، p و x_k را محاسبه کنید.

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

Evaluate P_k^{sat}

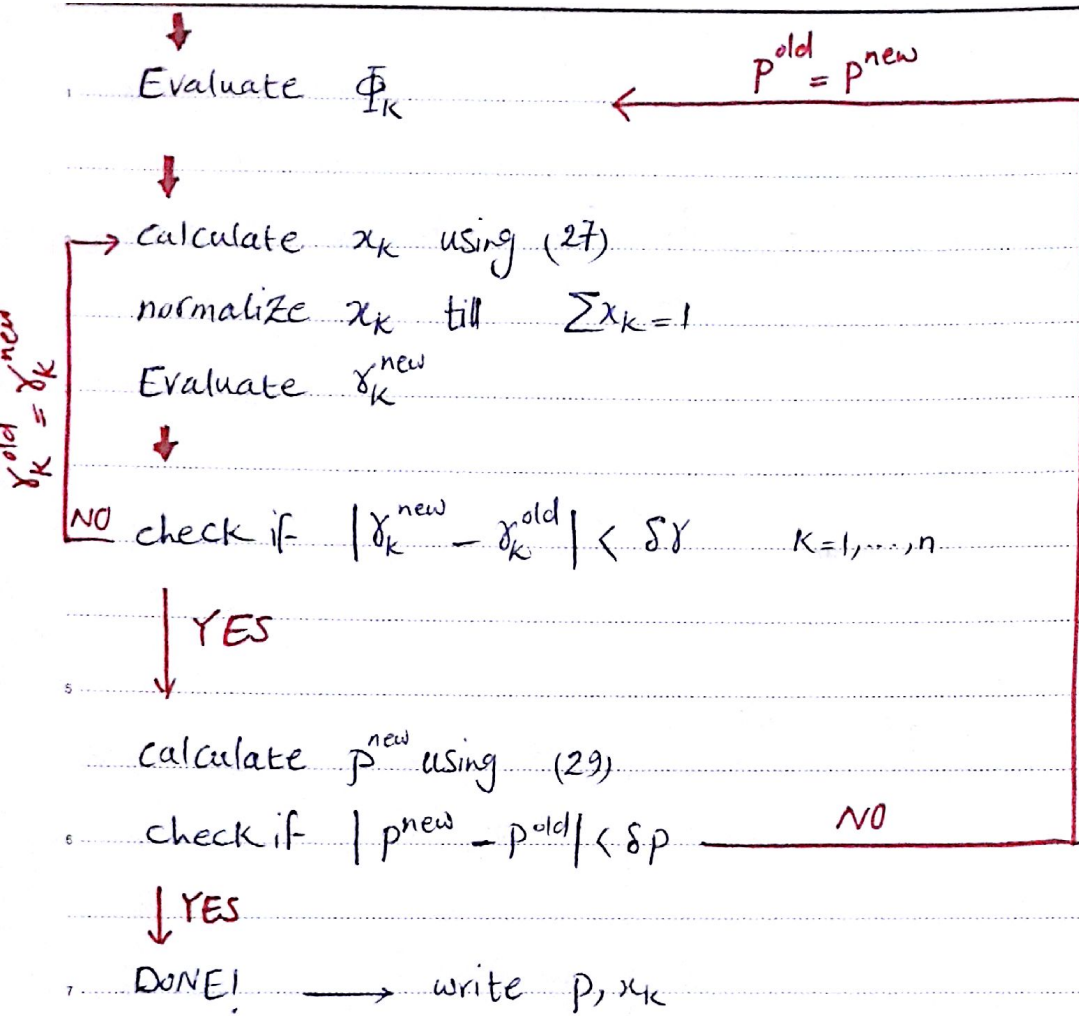
Calculate p using (29): $x_k = \frac{y_k P \Phi_k}{\gamma_k P_k^{\text{sat}}} \rightarrow \sum x_k = 1 = P \sum \frac{y_k \Phi_k}{\gamma_k P_k^{\text{sat}}}$

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

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

Evaluate γ_k^{old}

Calculate p^{old} using (29)



Known p, y_k

Calculate T, x_k

مسئله: با استوار از داده‌های زیر، T و x_k را محاسبه کنید

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

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

Evaluate P_K^{sat}

Evaluate Φ_K

calculate x_K using (27): $x_K = \frac{y_K \Phi_K P}{y_K P_K^{sat}} \quad (27)$

Evaluate γ_K

Calculate P_i^{sat} using (31)

calculate T^{old} using (32)



Evaluate $P_K^{sat}, \Phi_K \leftarrow T^{old} = T^{new}$



→ calculate x_K using (27)
normalize x_K till $\sum x_K = 1$
Evaluate γ_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:

2 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. {

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

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

$$y_i P = \delta_i x_i P_i^{\text{sat}} \rightarrow \sum y_i P = \sum \delta_i x_i P_i^{\text{sat}} = P \rightarrow P = \delta_1 x_1 P_1^{\text{sat}} + \delta_2 x_2 P_2^{\text{sat}}$$

$$\text{Wilson: } \ln \delta_1 = -\ln(x_1 + x_2 \Lambda_{12}) + x_2 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + x_2 \Lambda_{12}} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + x_1 \Lambda_{21}} \right)$$

$$\ln \delta_2 = -\ln(x_2 + x_1 \Lambda_{21}) - x_1 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + x_2 \Lambda_{12}} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + x_1 \Lambda_{21}} \right)$$

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

$$\rightarrow \text{at } 68^\circ\text{C: } \Lambda_{12} = 0.1753, \Lambda_{21} = 0.3457 \quad \begin{matrix} x_1 = 0.82 \\ x_2 = 0.18 \end{matrix} \left\{ \begin{array}{l} \ln \delta_1 = 0.0635 \rightarrow \delta_1 = 1.0655 \\ \ln \delta_2 = 1.2118 \rightarrow \delta_2 = 3.3595 \end{array} \right.$$

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

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

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

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

- Pick x_1

- calculate γ_1, γ_2

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

- calculate $x_1^* = \frac{y_1 p}{\delta_1 p_1^{\text{sat}}}$

- check if $x_1^* = x_1$

YES
DONE!

NO

x_1	γ_1	γ_2	$\frac{y_1}{\delta_1 p_1^{\text{sat}}}$	$\frac{y_2}{\delta_2 p_2^{\text{sat}}}$	$p = \frac{1}{\sum \frac{y_i}{\delta_i p_i^{\text{sat}}}}$	$x_1^* = \frac{y_1 p}{\delta_1 p_1^{\text{sat}}}$
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 Δ_{12}, Δ_{21}

- Calculate γ_1, γ_2

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

- Check if $P^* = P$

↓ YES

DONE!

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

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

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

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

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

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

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

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

- pick x_1

- calculate γ_1, γ_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^{sat}	P_2^{sat}	Λ_{12}	Λ_{21}	x_1	γ_1	γ_2	x_1^*
--------------------	--------------------	----------------	----------------	-------	------------	------------	---------

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

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

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

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

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

② $T = 68^\circ\text{C}$

P_i^{sat}	P_2^{sat}	Λ_{12}	Λ_{21}	x_1	γ_1	γ_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
$P = \sum x_i \gamma_i P_i^{\text{sat}} = 105.48 \text{ kPa}$							

1.5% $\downarrow$

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

* Use : $x_1 = 0.050$

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

$\gamma_1 = 7.1632$

$\Lambda_{12} = 0.1727$

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

$\Lambda_{21} = 0.3451$

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

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

* Use : $x_1 = 0.0485$

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

$\gamma_1 = 7.22652$

$\Lambda_{12} = 0.1734$

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

$\Lambda_{21} = 0.3452$

$\gamma_2 = 1.01022$

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

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

Flash calculation: $z_1 = 0.82$

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

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

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

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

$$\Delta_{12} = 0.1753$$

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

$$\Delta_{21} = 0.3457$$

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

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

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

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

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

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

- pick V

- pick x_1

$$\text{- calculate } y_1 = \frac{z_1 - x_1(1-V)}{V}$$

- calculate x_1^*

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

- check if $x_1^* = x_1$

↓ YES

- calculate x_2

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

↓ YES

DONE!

$x_1 = x_1^*$

NO

NO

P4PCO

V=0.6 x_1 y_1 γ_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

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

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

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

V=0.59 x_1 y_1 γ_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

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

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

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

V=0.575 x_1 y_1 γ_1 x_1^*

0.8924 0.8894

0.8885 0.8915

0.8905 0.8903

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

V=0.56 x_1 y_1 γ_1 x_1^*

0.8885 0.7662 1.02625 0.8876

0.8880 0.7666 1.02698 0.8878

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

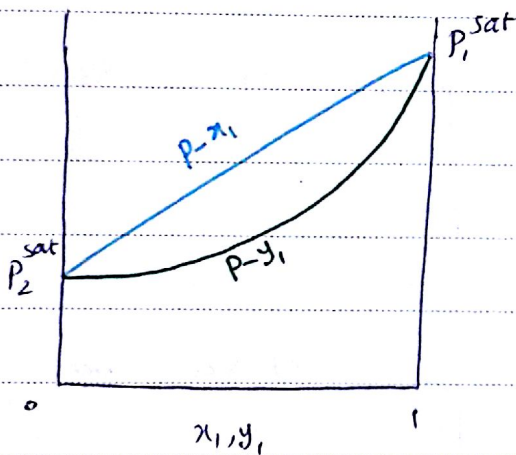
$$\Phi_i y_i P = \gamma_i x_i P_i^{\text{sat}}$$

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

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

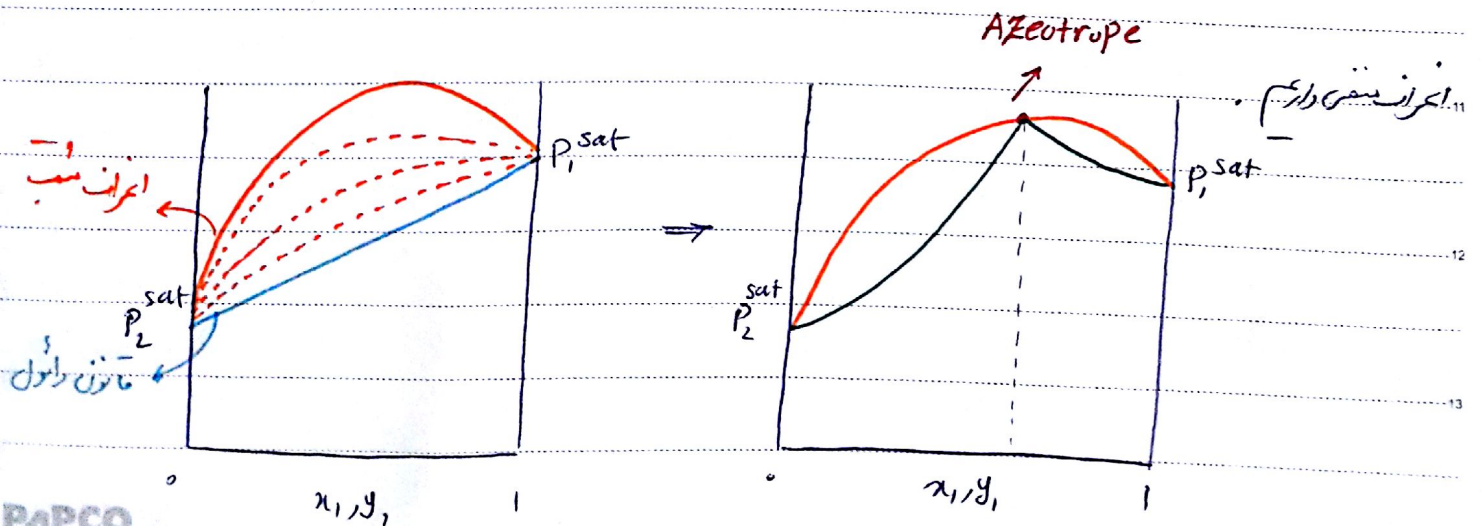
$$P = \sum_i x_i P_i^{\text{sat}} = x_1 P_1^{\text{sat}} + x_2 P_2^{\text{sat}} = x_1 P_1^{\text{sat}} + (1 - x_1) P_2^{\text{sat}}$$

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



modified Raoult's law: $P = \gamma_1 x_1 P_1^{\text{sat}} + \gamma_2 x_2 P_2^{\text{sat}}$

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



اعراف از مایع راک (اعراف مثبت) در یک نقطه و بیشترین مقدار خود هر یک (یعنی برای محلول AB، نبردها بین مولکولی AA

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

محلول است؛ اگر نبردها 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 مایع، از قانون هنری استفاده می‌کنیم؛ این قانون در محلولی کاربرد دارد که گاز به میزان ناچیز در مایع حل شود.

Henry's law:

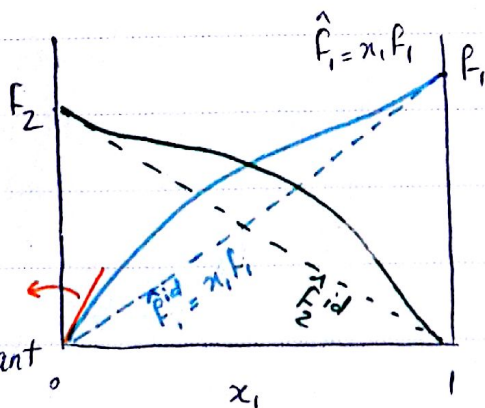
$$\hat{P}_i^v = \hat{P}_i^l$$

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

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

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

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



گرفتن کنیم خود را بگیریم باید.

$\hat{P}_i = x_i k_i$
 k_i : Henry's constant

همچنین برای خردی که به مقدار زیاد وجود دارد از مایع رقیق رانند استخوان می کشیم. یعنی در غوطه قیل که خردی ۱

به میزان ناچیز وجود دارد برای خردی ۱ از مایع هندی و برای خردی ۲ از مایع رقیق رانند استخوان می کشیم. در واقع

در آبهای خطوط که اعراض از حالت ایده آل زیاد است با توجه به سبب خطوط مایع این مایع ها را در برت آور

سوال : Binary mixture : (1) oxygen (2) water

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

x_1 small

25°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, $\hat{f}_i = y_i p \Rightarrow \begin{cases} y_1 p = x_1 k_1 \\ y_2 p = x_2 p_2^{\text{sat}} \end{cases}$

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

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

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

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

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

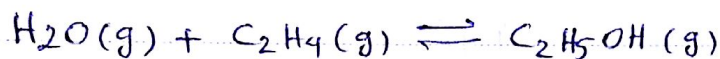
از آرشد ری فوگاسیته کا مانع

صفت نظر می کشیم (poynting factor = 1)

مسئله: مخلوط ۳ جزئی با اطلاعات زیر موجود است:

Component	mole%
H ₂ O	60
C ₂ H ₄	25
N ₂	15

دانش‌پذیر در فاز گاز انجام می‌شود:



می‌خواهیم به‌نسبت ترکیب در صد این مخلوط در حالت تعادل $T = 550 \text{ K}$ ، $P = 200 \text{ atm}$ 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) ϕ_i^1 (۲) ϕ_i^2 (۳) $\phi_i^{\text{ig}} = 1$

له حدیث خط

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

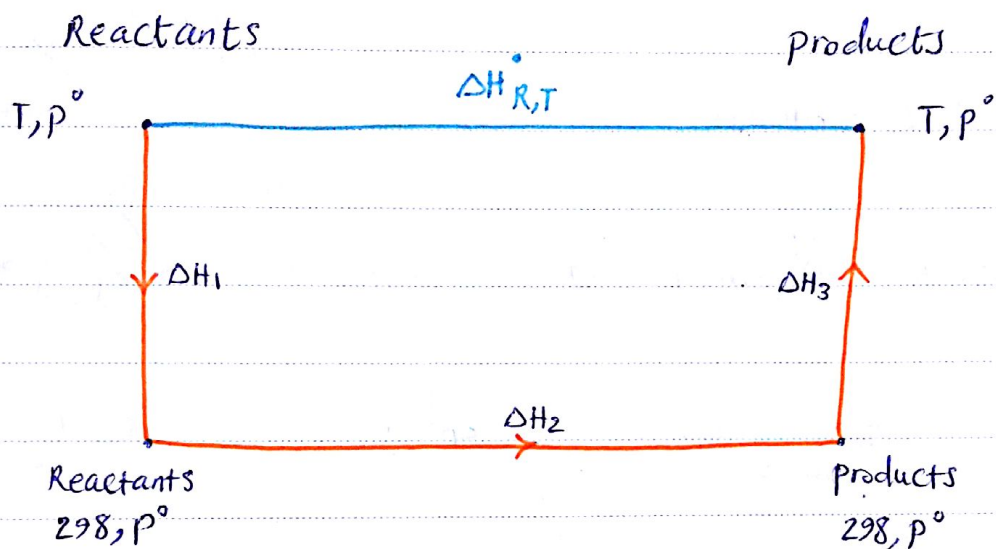
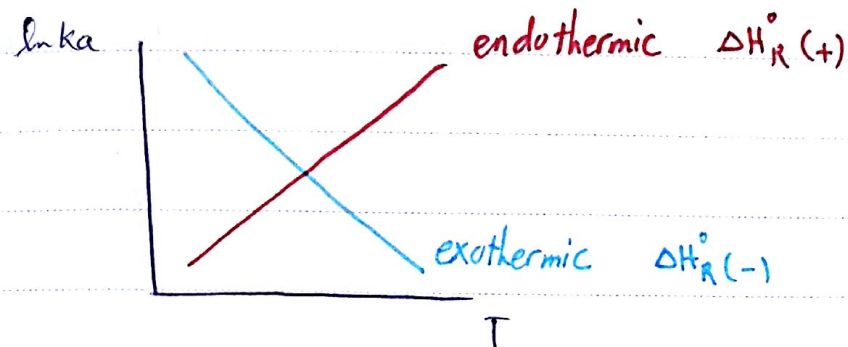
ضرایب استوکیومتری $\nu_i =$ $\Delta H_{R,298}^\circ = \sum \nu_i \Delta h_{f,i,298}^\circ$: برای استاندارد دانستن

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

با استفاده از $\Delta G_{R,298}^\circ$ در آن حالت تعادل دانستن دارد 298 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: $\Delta H_R^\circ > 0$



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

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

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

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

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 معین $K_{a,T}$ کافیت رابطه (2) را در رابطه (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 کافیت اوقات موهل ΔH_R° را محاسبه می‌کند در ظرفیت در ضمن جایی خواهیم داشت.

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

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

✓ Summary (calculating K_a):

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

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

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

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

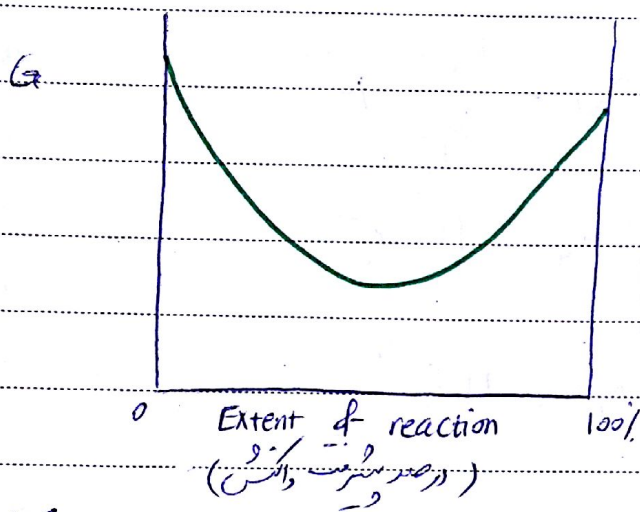
$$4. \Delta H_{R,T}^\circ = \Delta H_{R,298}^\circ + \int_{298}^T \Delta C_p^{ig} dT$$

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

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

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

1. از قبل م یار داریم که حالت 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 و انرژی گیبس در آن به کمترین مقدار می رسد.



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

↓
در حالت ایده‌آل

* در صورتی که ایزوال با ایزوال نیستیم یا به عبارتی $\hat{\phi}_i \neq \phi_i$ یا به عبارتی $K_{\phi} \neq 1$ یا به عبارتی $\hat{a}_i \neq \frac{\phi_i y_i P}{f_i^{\circ}}$

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

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

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

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

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

کمر فوس تبدیل ابرآل را در نظر داریم. ما با استناد از حدس و خطاء x_i را حدس زدیم و x_i را حدس زدیم و x_i را حدس زدیم.

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

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 ϕ_i بر حسب T_r و P_r موجود است و

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

virial یا سه گانه، در صورتی که در دسترس است (در دسترس است!)

Comp.	T_r	P_r	ϕ_i
H ₂ O	0.85	0.92	0.33
C ₂ H ₄	1.94	3.96	0.92
C ₂ H ₅ 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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$\Delta \beta = \sum \nu_i \beta_i = 36.4 \times 10^{-3}$$

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

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

K_a is exothermic, $\Delta H^\circ_{R,298} < 0$

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

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

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

واری

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

$$\rightarrow 1.86X^2 - 173.1X + 1290 = 0 \quad \left\{ \begin{array}{l} X = 84.89 \rightarrow \text{غیر قابل قبول است زیرا } X \text{ حد اکثر 25 است} \\ X = 8.169 \checkmark \end{array} \right.$$

Comp. mole fraction at equilibrium

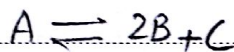
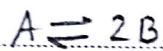
$$N_2 \quad 15/100-X = 0.1633$$

$$H_2O \quad 60-X/100-X = 0.5644$$

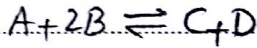
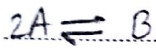
$$C_2H_4 \quad 25-X/100-X = 0.1833$$

$$C_2H_5OH \quad X/100-X = 0.0890$$

$$\text{total} = 1.000 \checkmark \checkmark$$



غیر از تعین برای واکنش های مختلف جدول استوکیومتری شکل دهید:



x سال فوق را در دماها و مساحت های مختلف حل کنید!

تعداد مول های واکنش
↑
تعداد مول های اولیه

جوابی ها را برای این واکنش دهید که محدود کننده مشخص کنیم:

$$\text{Conversion} = \frac{25 - (25 - 8.169)}{25} \times 100$$

↓
تعداد مول های اولیه



at 1030 K : $K_{a,1} = 0.2238$

$K_{a,2} = 2.254 \times 10^{-4}$

initial mixture : 100% C_2H_6

Find equilibrium composition?

$$K_{a,j} = \frac{K_{y,j} K_{p,j} P^{\sum \nu_{i,j}}}{K_{f,i}^{\circ}}$$

برای سیستم از واکنش ها داریم (چند واکنش داریم و واکنش است) :

$$\begin{cases} K_{\phi,j} = \prod \phi_i^{\nu_{i,j}} \\ K_{f,i}^{\circ} = \prod f_i^{\nu_{i,j}} \\ K_y = \prod y_i^{\nu_{i,j}} \end{cases}$$

$$\begin{aligned} K_{a,1} &= 0.2238 = \frac{y_{C_2H_4} \cdot y_{H_2}}{y_{C_2H_6}} \\ K_{a,2} &= 2.254 \times 10^{-4} = \frac{y_{C_2H_4} \cdot y_{H_2}^2}{y_{C_2H_6}} \end{aligned}$$

حاصل استوکیومتری با بر یکدیگر دهیم و عرض را بچند
مهر کنیم که بین واکنش ها مشترک نباشد!

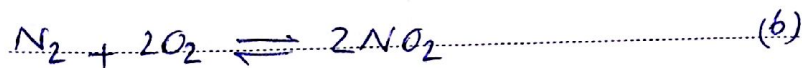
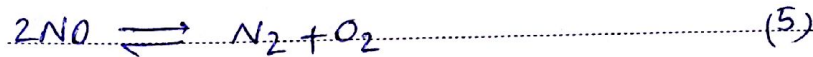
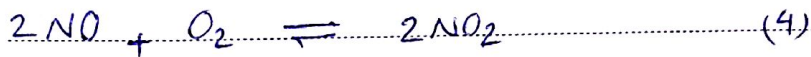
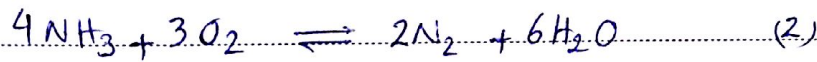
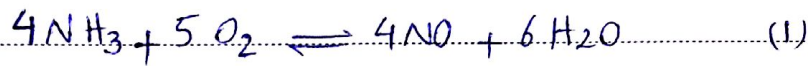
Basis = 100 moles initial mixture

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

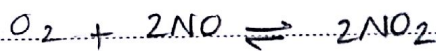
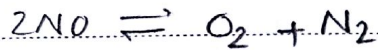
$$\begin{aligned} \rightarrow 0.2238 &= \frac{X(X+2Y)}{(100+X+2Y)(100-X-Y)} \\ 2.254 \times 10^{-4} &= \frac{Y(X+2Y)^2}{(100+X+2Y)^2(100-X-Y)} \end{aligned} \quad \left. \begin{array}{l} X = 42.64 \\ Y = 0.143 \end{array} \right\}$$



ابتدا باید بینیم کدام دانش ها مستقل هستند و سپس فارسی شکل دهیم هر ردیف مربوط به یک دانش و هر

ستون مربوط به یک جز است و ضرایب استوکیومتری داخل فارسی قرار دارد

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



حاصل شون اگر فرض کنیم 50% NH_3 و 50% 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	$100 + \frac{1}{6}X - \frac{1}{2}Z$	