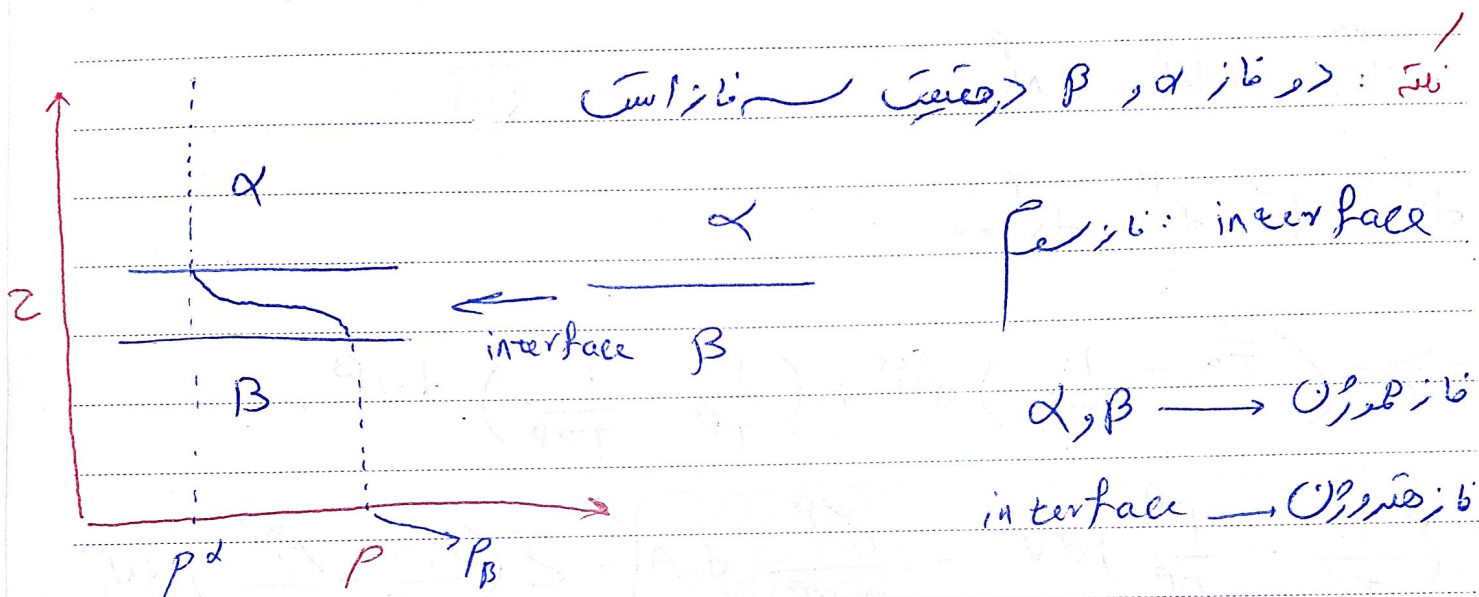
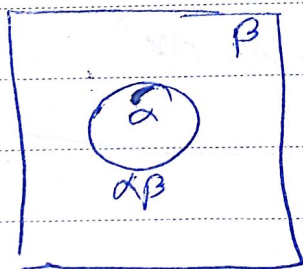


نکته: یک ترم تعریف شده در حال تعادل نیست اما پس از میلیون ها سال به
شرایط شبه تعادل (stationary) می رسد یعنی باید میلیون ها سال بگذرد
تا تغییرات مشاهده شود.



چون interface کم حکمت است به آن سطح ~~نمی گویند~~ و حجم گفته می شود.



$$S^{\alpha} = S^{\alpha}(u^{\alpha}, v^{\alpha}, N_i^{\alpha})$$

$$S^{\beta} = S^{\beta}(u^{\beta}, v^{\beta}, N_i^{\beta})$$

$$S^{\alpha\beta} = S^{\alpha\beta}(u^{\alpha\beta}, v^{\alpha\beta}, N_i^{\alpha\beta})$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial A} \right)_{u, N_i} = - \frac{\sigma}{T^{\alpha\beta}}$$

interface
Tension
or
surface
tension

$$dS^{\alpha} = \frac{1}{T^{\alpha}} du^{\alpha} + \frac{P^{\alpha}}{T^{\alpha}} dv^{\alpha} - \sum \frac{N_i^{\alpha}}{T^{\alpha}} dN_i^{\alpha}$$

$$dS^{\beta} = \frac{1}{T^{\beta}} du^{\beta} + \frac{P^{\beta}}{T^{\beta}} dv^{\beta} - \sum \frac{N_i^{\beta}}{T^{\beta}} dN_i^{\beta}$$

$$ds^{\alpha\beta} = \frac{1}{T^{\alpha\beta}} du^{\alpha\beta} - \frac{\sigma^{\alpha\beta}}{T^{\alpha\beta}} dA - \sum \frac{N_i^{\alpha\beta}}{T^{\alpha\beta}} dN_i^{\alpha\beta}$$

$$du^{\alpha\beta} = -du^{\alpha} - du^{\beta}$$

$$dv^{\beta} = -dv^{\alpha}$$

$$dN_i^{\alpha\beta} = -dN_i^{\alpha} - dN_i^{\beta}$$

$$ds^{\text{tot}} = ds^{\alpha} + ds^{\beta} + ds^{\alpha\beta} = 0$$

$$\Rightarrow \left(\frac{1}{T^{\alpha}} - \frac{1}{T^{\alpha\beta}} \right) du^{\alpha} + \left(\frac{1}{T^{\beta}} - \frac{1}{T^{\alpha\beta}} \right) dv^{\beta} +$$

$$\left(\frac{p^{\alpha}}{T^{\alpha}} - \frac{p^{\beta}}{T^{\beta}} \right) dv^{\alpha} - \frac{\sigma^{\alpha\beta}}{T^{\alpha\beta}} dA - \sum \left(\frac{N_i^{\alpha}}{T^{\alpha}} - \frac{N_i^{\alpha\beta}}{T^{\alpha\beta}} \right) dN_i^{\alpha}$$

$$- \sum \left(\frac{N_i^{\beta}}{T^{\beta}} - \frac{N_i^{\alpha\beta}}{T^{\alpha\beta}} \right) dN_i^{\beta} = 0$$

$\{ du^{\alpha}, dA \}$ terms are cancelled

$$\left\{ \begin{array}{l} T^{\alpha} = T^{\beta} = T^{\alpha\beta} \\ p_i^{\alpha} = p_i^{\beta} = p_i^{\alpha\beta} \end{array} \right.$$

$$(p^{\alpha} - p^{\beta}) dv - T^{\alpha\beta} dA = 0 \quad (*)$$

دایم تعادل د فشار و د دما درمیان

interface بین آن دو برقرار است

$$V^\alpha = \frac{4}{3}\pi r^3 \rightarrow dV = 4\pi r^2 dr$$

$$A^\alpha = 4\pi r^2 \rightarrow dA = 8\pi r dr$$

$$\frac{dA}{dV} = \frac{2}{r} \quad (*)$$

$$(*) \Rightarrow P^\alpha - P^\beta = \frac{\sigma}{r} \frac{dA}{dV} = \frac{2\sigma}{r} \quad \text{Capillary pressure}$$

$$(*) \Rightarrow P^\alpha - P^\beta = \frac{2\sigma}{r} > 0, \quad P^\alpha > P^\beta$$

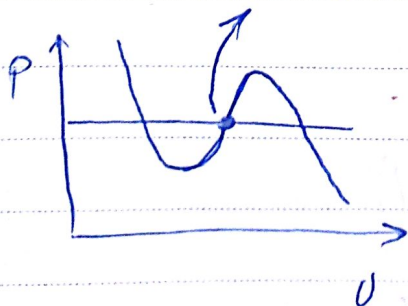
و چون که اندازه این قطره که در فشار قرار دارد کمتر شود اختلاف فشار خیلی زیاد می شود

و آن به سمت صفر میل کند اختلاف فشار به سمت ∞ میل می کند.

آ - superheat: آب که بیش از مقدار به جوشش می رود تشکیل می دهد و هینز

حالت مایع در زیر انجماد جبهه سرد و هینز آب - مایع است و بخار سرد است

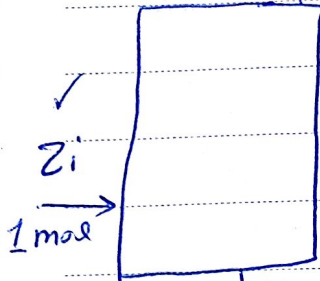
که دلیل آن اختلاف فشار بین دو فاز است. interface



نکته: دانسیته interface و نقطه بحرانی یکسان است.

Subject: _____
Date: _____

Flash calculation: $\{y_i\}$ $\{x_i\}$



$$n = n_g + n_l$$

$$1 = n_g + n_l$$

overall mass balance

$$Z_i = n_l x_i + n_g y_i$$

$$n_l = 1 - n_g$$

$$K_i \equiv \frac{y_i}{x_i}$$

نسبت تقارر

→ Equilibrium Ratio

$$\Rightarrow Z_i = (1 - n_g) x_i + n_g K_i x_i =$$

$$[1 - n_g + K_i n_g] x_i \Rightarrow x_i = \frac{Z_i}{1 + (K_i - 1) n_g}$$

$$\sum x_i = 1 \Rightarrow \sum x_i \sum \frac{Z_i}{1 + (K_i - 1) n_g} = 1$$

$$\Rightarrow y_i = \frac{K_i Z_i}{1 + (K_i - 1) n_g} \rightarrow$$

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

$$K_i = \checkmark \quad \text{معرف است}$$

$$\frac{Z_1}{1 + (K_1 - 1)n} + \frac{Z_2}{1 + (K_2 - 1)n} = 1 \quad \text{برای دو جز و با } K_i \text{ معلوم}$$

* پس اگر K_i را داشته باشیم و n بدست می آید و لذا Y_i و X_i بدست می آید.

پس از این به بعد تا آخر کلاس دنبال ~~خواه~~ بدست آوردن K_i هستیم.

تفاوت دو عبارت $\Rightarrow \sum y_i - x_i = \sum \frac{(K_i - 1) Z_i}{1 + (K_i - 1)n} = 0$

چگونه از این رابطه استفاده کنیم برای است K_i ؟
 جواب: $K_i = \frac{Y_i}{X_i}$
 (1.1.1)

$$\begin{aligned} \mu_i^L &= \mu_i^g \\ \mu_i^L &= \mu_i^L(T, P) + RT \ln f_i^L \\ \mu_i^g &= \mu_i^g(T, P) + RT \ln f_i^g \end{aligned}$$

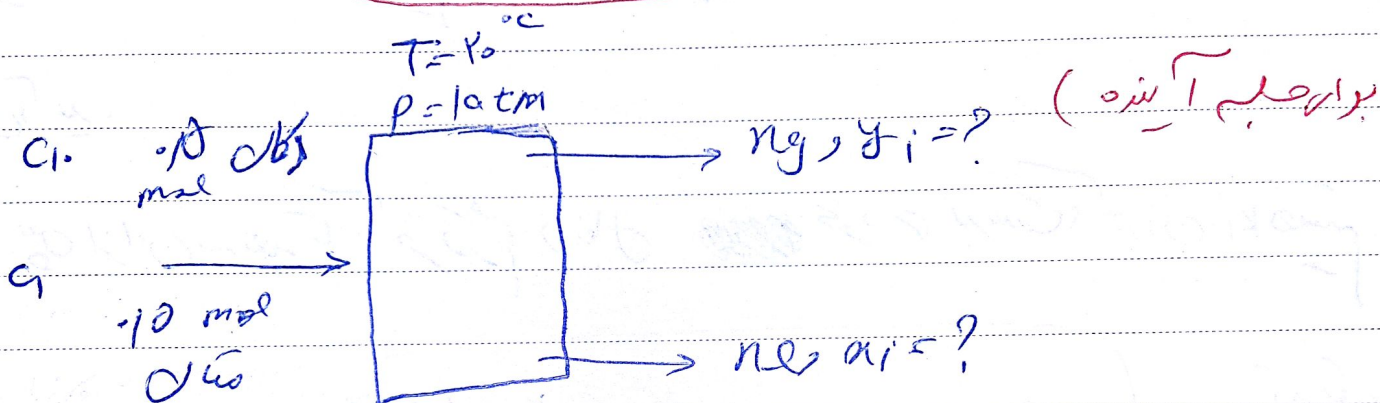
$$\Rightarrow \boxed{f_i^L = f_i^g} \xrightarrow{\text{ideal}} \boxed{x_i P_i^s = y_i P} \quad \text{Raoult's law}$$

❖ هر چه P_i بیشتر باشد n_i بیشتر است و هر چه n_i بیشتر باشد P_i بیشتر است

این قانون را بیشتر است و لذا معیار برای انتقال جرم است.

از قانون راولت $\rightarrow$

$$k_i = \frac{P_i}{x_i} = \frac{P_i^{\text{sat}}}{P}$$



در این مسئله باید $P_{\text{CH}_4}^{\text{sat}}$ را به دست آوریم

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

$\rightarrow y_{\text{CH}_4} P = x_{\text{CH}_4} P_{\text{CH}_4}^{\text{sat}}$

چون دما از دمای بحرانی مکان بیشتر است پس برای مکان فشار بخار وجود ندارد

لذا باید از قانون هنری استفاده کرد

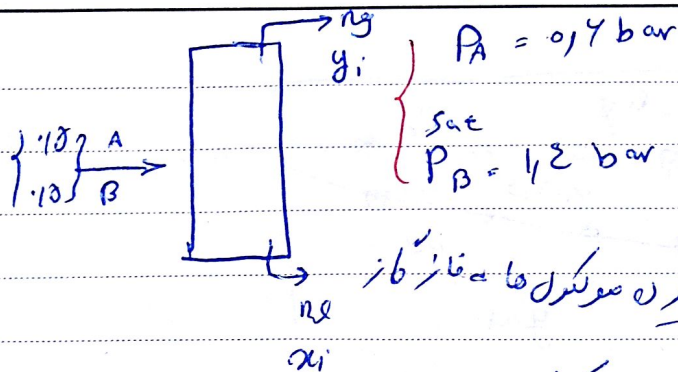
Subject

Date

$$P = 1 \text{ bar}$$

$$T = 294 \text{ K}$$

sat



(مثال)

* کدام فشار تراست؟

B فشار تراست زیرا برای حل شدن در مایع فشار بالا

باید فشار بیشتری برای این حل شدن اعمال کرد.

$$\sum \frac{(K_i - 1) z_i}{1 + (K_i - 1) n_g} = 0$$

$$\frac{(K_1 - 1) 0.18}{1 + (K_1 - 1) n_g} + \frac{(K_2 - 1) 0.15}{1 + (K_2 - 1) n_g} = 0$$

$$K_1 = \frac{P_A}{P} = \frac{0.4}{1} = 0.4$$

$$K_2 = \frac{P_B}{P} = \frac{1.2}{1} = 1.2$$

$$\Rightarrow \frac{-0.2 \times 0.18}{1 - 0.2 n_g} + \frac{0.4 \times 0.15}{1 + 0.2 n_g} = 0 \Rightarrow$$

$$1 - 0.2 n_g = 1 + 0.2 n_g \Rightarrow n_g = 0 \Rightarrow n_l = 1 \Rightarrow \begin{cases} x_1 = z_1 = 0.18 \\ x_2 = z_2 = 0.15 \end{cases}$$

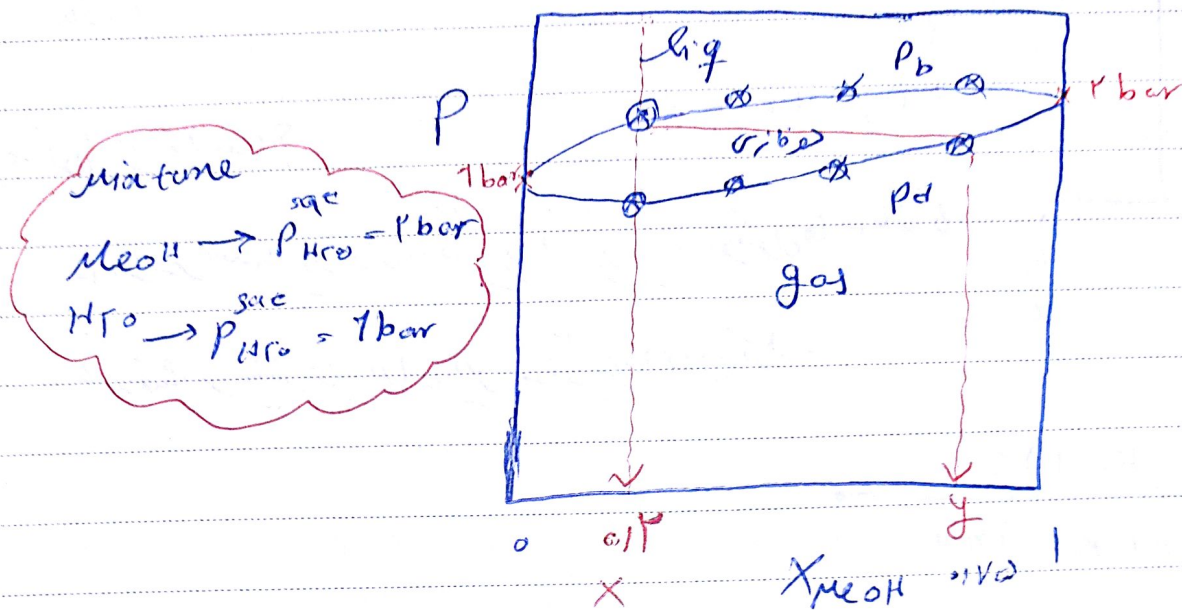
$$y_1, y_2 \neq 0$$

$$\Rightarrow \begin{cases} y_1 = \frac{K_1 z_1}{1 + (K_1 - 1) n_g} = \frac{0.4 \times 0.18}{1} = 0.072 \text{ or } K_1 = \frac{y_1}{x_1} \\ y_2 = \frac{0.2 \times 0.15}{1} = 0.03 \Rightarrow y_1 > y_2 \end{cases}$$

P4PCO

چون ۲ فشار تراست.

$$T = 100^\circ\text{C}$$



Component	z_i
Cp	0.41
n-Cp	0.48
n-C8	0.11

composition = ? (TA)

quantifying = ?

$$T = 180^\circ\text{F}$$

$$P = 100 \text{ psi}$$

Assume ideal solution,

$$\left. \begin{array}{l} n^{\text{Li}} \rightarrow \sum > 1 \\ n^{\text{Lreal}} \rightarrow \sum = 1 \\ n^{\text{Li}} \rightarrow \sum < 1 \end{array} \right\} \rightarrow \text{process}$$

$$\sum \frac{z_i}{1 + \bar{n}_L \left(\frac{P}{P_{\text{sat}}} - 1 \right)} = 1$$

Subject $n_e = 0.18V$
Date

→ رابطہ صفتی قبل
صورتی کی کد

comp	z_i	P_i^{sat}	$y_i = \frac{z_i}{1 + \sum (z_i \frac{P_i^{sat}}{P_b} - 1)}$	$m_i = \frac{y_i}{K_i} = z_i \times \frac{P_i^{sat}}{P_b}$
CF	0.71	280	0.1771	0.1771
n-C ₄	0.18	100	0.192	0.17
n-C ₅	0.11	47	0.048	0.189
			1	

bubble point calculation:

① $\sum z_i K_i = 1$ ideal solution $\rightarrow \sum \frac{z_i P_i^{sat}}{P_b} = 1 \rightarrow$
bubble point

$$P_b = \sum z_i P_i^{sat}$$

$$z_i P_i^{sat}$$

→ مثال قبل :

$$211.2$$

$$19.7$$

$$5.1$$

$$P_b = \text{Sum} = 236 \text{ psi}$$

composition & bubble point : قبل

صورتی کی کد

Dew point calculation:

$$\sum \frac{z_i}{K_i} = 1 \text{ ideal behavior} \rightarrow \sum \frac{z_i P_b}{P_i^{sat}} = 1 \rightarrow P_d = \frac{1}{\sum \frac{z_i}{P_i^{sat}}}$$

$$\frac{z_i}{P_i^{sat}}$$

→ مثال قبل :

$$0.00178$$

$$0.00024V$$

$$0.00024V$$

$$\text{Sum} = 0.00224$$

$$\rightarrow \sum \frac{z_i}{P_i^{sat}} = \frac{1}{P_d} = 0.00224 \rightarrow$$

$$P_d = 124 \text{ psi}$$

نکته: نقطه‌های سیستم بیشتر به Component های سنگین‌تر حساس است.

$$\text{if } p > p_b \rightarrow \sum z_i k_i > 1$$

(Hw)

$$\text{if } p < p_b \rightarrow \sum \frac{z_i}{k_i} > 1$$

$$\text{if } p_b < p < p_b \rightarrow \sum z_i k_i < 1$$

$$\sum \frac{z_i}{k_i} < 1$$

حال برای سیستم‌های واقعی (غیر ایده‌آل) باید چیزی را اصلاح کنیم:

$$y_i = \frac{k_i z_i}{1 + (k_i - 1) n^v}$$

$$k_i = f(T, p, z_1, z_2, \dots)$$

ابتدا k_i را با استفاده از یک سر

$$k_i \rightarrow n^v \rightarrow \begin{matrix} x_i \rightarrow p_i^L \\ y_i \rightarrow p_i^V \end{matrix}$$

Correlation ها برست و کوریم

n^v را بدست می‌آوریم و سپس

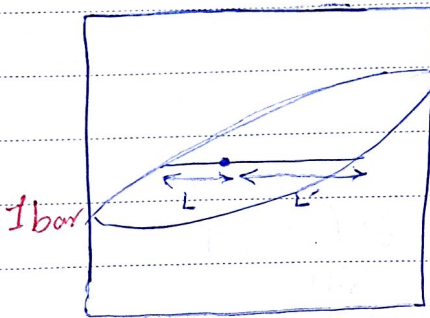
x_i و y_i را بدست می‌آوریم از روش آبا p_i^L و p_i^V را بدست می‌آوریم از یک سر بودیم هیچ

در نبود k_i را از مجموع می‌گیریم.

نکته: اگر interface بین دو فاز به حالت curve باشد چنانچه interface یک فاز

حساب می‌شود پس در صورتی که در حالت صاف باشد به حالت صاف حساب می‌آید

تغییر می‌کند.



الارتفاع : $(\rho \cdot L) \times L = (\rho g) \times L'$

example)

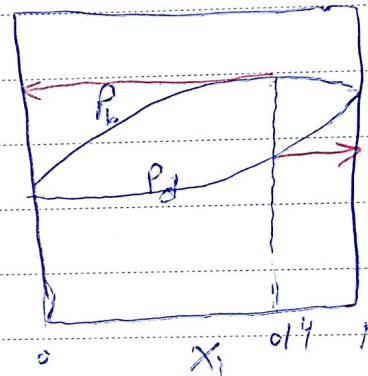
Binary mixture

$P_1^{sat} = 14.71 \text{ kPa}$

$P_r^{sat} = 4.41 \text{ kPa}$

$T = 25^\circ \text{C}$

$P_b = ?$



$P_d = ?$

Raoult's law

$z_1 = 0.4$

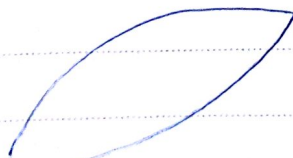
$P_d = P$

$P_b = ?$

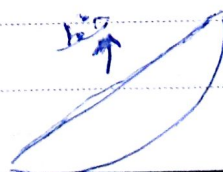
جواب :
$$\left. \begin{aligned} y_1 P_b &= x_1 P_1^{sat} \\ y_2 P_b &= x_2 P_r^{sat} \end{aligned} \right\} \rightarrow (y_1 + y_2) P_b = x_1 P_1^{sat} + x_2 P_r^{sat} = z_1 P_1^{sat} + z_2 P_r^{sat}$$

$P = P_b \rightarrow \left. \begin{aligned} x_1 &= z_1 \\ x_2 &= z_2 \end{aligned} \right\}$

$$P_b = 0.4 \times 14.71 + 0.6 \times 4.41 = 4.41 \text{ kPa}$$



الضغط، الحرارة
الحرارة، الضغط



$$P = P_d \rightarrow \begin{matrix} y_1 = z_1 \\ y_2 = z_2 \end{matrix}$$

مقدار قبل $\rightarrow x_1 = \frac{y_1 P}{P_i^{sat}}$

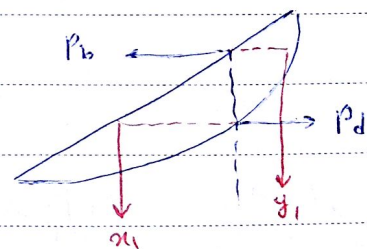
$$\Rightarrow \frac{y_1 P}{P_i^{sat}} + \frac{y_2 P}{P_i^{sat}} = 1$$

$x_2 = \frac{y_2 P}{P_i^{sat}}$

$$\frac{z_1 P_d}{P_i^{sat}} + \frac{z_2 P_d}{P_i^{sat}} = 1$$

$$P_d = \frac{1}{\frac{z_1}{P_i^{sat}} + \frac{z_2}{P_i^{sat}}}$$

$$\Rightarrow P_d = \frac{1}{\frac{0.4}{1.17 \times 10^5} + \frac{0.2}{1.17 \times 10^5}} = 0.91 \text{ VSE}$$



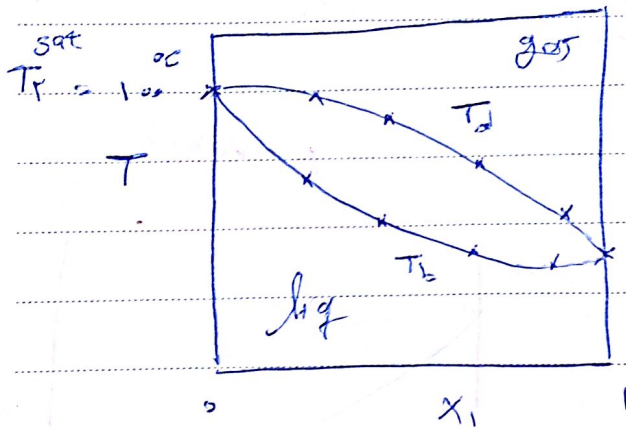
$y_1, x_1 = ?$

$$y_1 = \frac{x_1 P_i^{sat}}{P_b} = \frac{z_1 P_i^{sat}}{P_b} = \frac{0.4 \times 1.17 \times 10^5}{1.17 \times 10^5} = 0.4 \text{ VSE} @ P = P_b$$

$$x_1 = \frac{y_1 P_d}{P_i^{sat}} = \frac{0.4 \times 0.91 \text{ VSE}}{1.17 \times 10^5} = 0.31 \text{ VSE} @ P = P_d$$

$$P = 4 \text{ bar}$$

حال ضا، ثابت است و دما تغییر کند:



① MeOH

② water

Example) $\ln P_1 (\text{kPa}) = 19.1472 - \frac{19.5 \Delta / 1.7}{t(^{\circ}\text{C}) + 22.5}$

$$\ln P_2 (\text{kPa}) = 14.252 - \frac{19.1472}{t(^{\circ}\text{C}) + 20.9}$$

$$P = 40 \text{ kPa}$$

$$z_1 = 0.4 \rightarrow \begin{cases} t_d = ? \rightarrow x_1 = ? \\ t_b = ? \rightarrow y_1 = ? \end{cases}$$

$$T = T_d \rightarrow \begin{cases} y_1 = z_1 \\ y_2 = z_2 \end{cases}$$

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

$$y_2 P = x_2 P_2^{\text{sat}}$$

$$z_1 P = x_1 P_1^{\text{sat}}$$

$$z_2 P = x_2 P_2^{\text{sat}}$$

$$\rightarrow \frac{z_1 P}{P_1^{\text{sat}}} + \frac{z_2 P}{P_2^{\text{sat}}} = 1$$

①

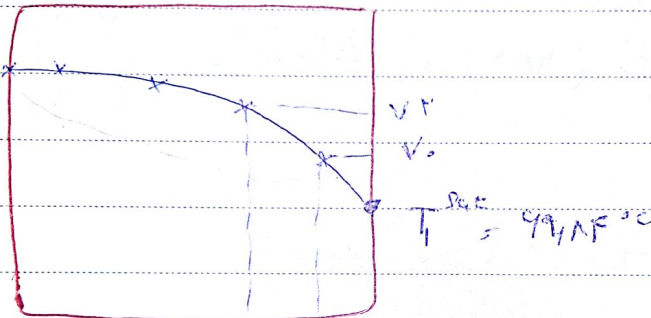
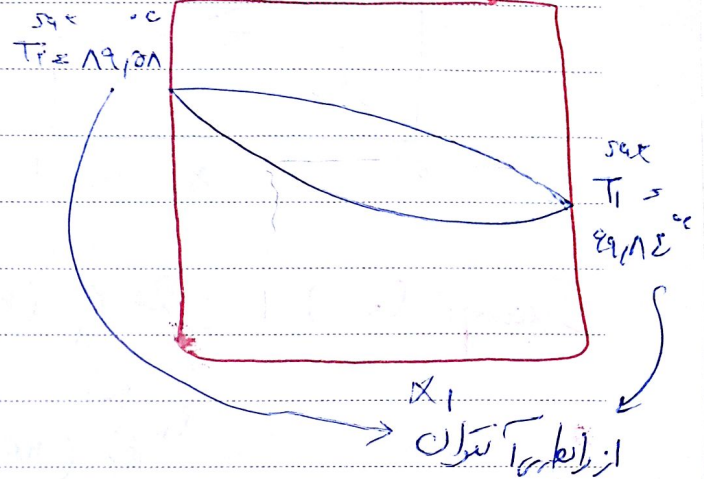
$$\rightarrow \frac{0.4 \times 40}{\exp\left[19.1472 - \frac{19.5 \Delta / 1.7}{t + 22.5}\right]} + \frac{0.6 \times 40}{\exp\left[14.252 - \frac{19.1472}{t + 20.9}\right]} = 1$$

from ① $\Rightarrow z_1 \frac{P}{P_1^{sat}} + (1-z_1) \frac{P}{P_r^{sat}} = 1 \rightarrow$

$$z_1 = \frac{1}{P} - \frac{1}{P_r^{sat}} \quad \text{ⓧ}$$

$$\frac{1}{P^{sat}} - \frac{1}{P_r^{sat}}$$

$P = 101.325 \text{ kPa}$



روش رسم $\leftarrow$ این که T و P را مشخص کردیم، رابطه تیران را داریم و P را بدست آوردیم

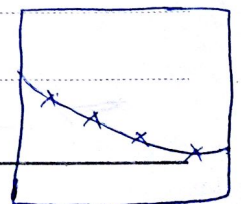
ⓧ $\rightarrow$ قرار دادیم z_1 و بدست می آوریم و بعد از آن از رابطه $y_1 P = x_1 P_1^{sat}$

$$\left. \begin{array}{l} T = T_B \rightarrow x_i = z_i \\ T = T_d \rightarrow y_i = z_i \end{array} \right\}$$

x_1 ب z_1 و بدست می آوریم

$$T = T_B \rightarrow x_i = z_i \Rightarrow (y_1 - y_2) P = P = z_1 P_1^{sat} + z_2 P_2^{sat} \rightarrow$$

$$z_1 = \frac{P - P_2^{sat}}{P_1^{sat} - P_2^{sat}} \rightarrow \text{و مقادیر این مقدار بدست می آید}$$



« fugacity »

ideal gas (single comp):

$$\mu^{\text{id}}(T, p) = \mu^{\circ}(T) + RT \ln p$$

Real gas : $\mu^{\text{Real}}(T, p) = \mu^{\circ}(T) + RT \ln(\phi p)$

$f = \phi p$
 ↓
 fugacity
 ↗
 fugacity coeff

$\mu \uparrow \leftarrow \uparrow f$

• Calcul du μ^{Real} à partir de μ^{id} et de f via

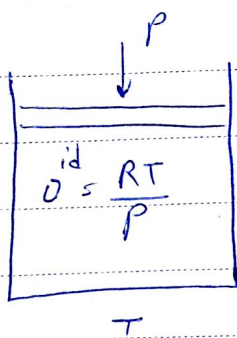
$$\mu^{\text{Re}} - \mu^{\text{id}} = RT \ln \frac{f}{p} = RT \ln \phi = \int (\nu^{\text{Real}} - \nu^{\text{id}}) dp$$

$$d\mu^{\text{id}} = \nu^{\text{id}} dp \quad (T = \text{const})$$

$$d\mu^{\text{R}} = \nu^{\text{R}} dp \quad (T = \text{const})$$

$$\Rightarrow d(\mu^{\text{R}} - \mu^{\text{id}}) = (\nu^{\text{R}} - \nu^{\text{id}}) dp$$

$$\Rightarrow \mu^{\text{R}} - \mu^{\text{id}} = \int (\nu^{\text{R}} - \nu^{\text{id}}) dp$$



v^{Real} بسته به میزان z می تواند
بزرگتر یا کوچکتر از v^{id} باشد

$$\text{if } \left\{ \begin{array}{l} v^R < v^{id} \\ \text{molecular interaction} = \text{Attraction} \end{array} \right. \longrightarrow \frac{f}{P} < 1 \longrightarrow f < P$$

$$\text{if } \left\{ \begin{array}{l} v^R > v^{id} \\ \text{interaction} = \text{Repulsion} \end{array} \right. \longrightarrow \phi = \frac{f}{P} > 1$$

قانون را بنویس از بجای اسکیر؟

$$\mu_i^\alpha(T, P) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln f_i^\alpha$$

$$\mu_i^\beta(T, P) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln f_i^\beta$$

$$\text{در حالت تعادل: } \mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \longrightarrow f_i^\alpha = f_i^\beta$$

$$\text{ideal: } f_i^g = y_i P$$

$$f_i^L = \alpha_i P_i^{sat}$$

$$\longrightarrow y_i P = \alpha_i P_i^{sat} \quad \text{Raoult's law}$$

نکته: اگر دمای مایه ای بیشتر از دمای جوش باشد P برای آن مایه تعریف نمی شود و باید از قانون

هنری استفاده کرد.

(1) water

$T = 300 \text{ K}$

$P = 1 \text{ bar}$

$T_{\text{cor}} \uparrow$

(2) CO₂

نکته: اگر در یک سیستم binary یک component ها از هندکانتیت کند دیگر حتماً

از رادیکانتیت فرزند اما اگر یک از رادیکانتیت کند دیگر ممکن است از هر کدام

$$y_1 P = x_1 P_i^{\text{sat}} \quad \text{رابطه کند}$$

$$y_2 P = x_2 H_{2,1} \rightarrow \text{Henry's law}$$

Example)

(1) water

$H_{2,1} = 72950 \text{ bar}$

(2) Air

$T = 298 \text{ K} \rightarrow P_i^{\text{sat}} = 3122 \text{ kPa}$

$P = 101,3 \text{ kPa}$

$x_2 = ?$

میزان هوا در حلال را حساب کنید

$$x_1 \approx 1 \rightarrow y_1 = \frac{P_i^{\text{sat}}}{P} = \frac{3122}{101,3} = 0,0312 \quad \text{خبر خبری}$$

$$\Rightarrow y_2 = 1 - y_1 = 1 - 0,0312 = 0,9688$$

$$\Rightarrow x_2 = \frac{y_2 P}{H_{2,1}} = \frac{0,9688 \times 101,3}{72950 \times 100} = 1,32 \times 10^{-5}$$

For Real system:

PAPCO

Fugacity
coeff

activity coeff

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

(Ref: Raoult)

$$\phi_i y_i p = \gamma_i^* \alpha_i H_{ij}$$

Ref: Henry

$$\Rightarrow \gamma_i \alpha_i p_i^{sat} = \gamma_i^* \alpha_i H_{ij} \Rightarrow$$

$$\frac{\gamma_i}{\gamma_i^*} = \frac{H_{ij}}{p_i^{sat}}$$

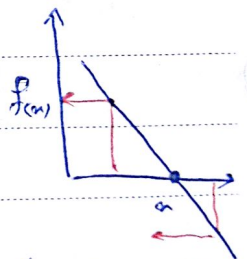
$$f(n^g) = \sum \frac{(K_i - 1) z_i}{1 + (K_i - 1) n^g} = 0 \quad (*)$$

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i}{\phi_i} \frac{p_i^{sat}}{p}$$

منطقه (*) اثر یک تابع را بدین شکل می‌توان نوشت که با توجه به این که در این حالت $f(n^g) = 0$ است.

بدین معنی اما اثر این تابع را می‌توان نوشت که با توجه به این که در این حالت $f(n^g) = 0$ است.

$$\frac{df(n^g)}{dn^g} = \sum - \frac{(K_i - 1)^2 z_i}{[1 + (K_i - 1) n^g]^2} < 0$$



این است که در این حالت (*) را می‌توان نوشت که با توجه به این که در این حالت $f(n^g) = 0$ است.

Example)

$$T = 300 \text{ K}$$

$$\ln \gamma_1 = \frac{1}{r} \alpha_r^2 > 0$$

$$z_1 = 2 (n^g = 1)$$

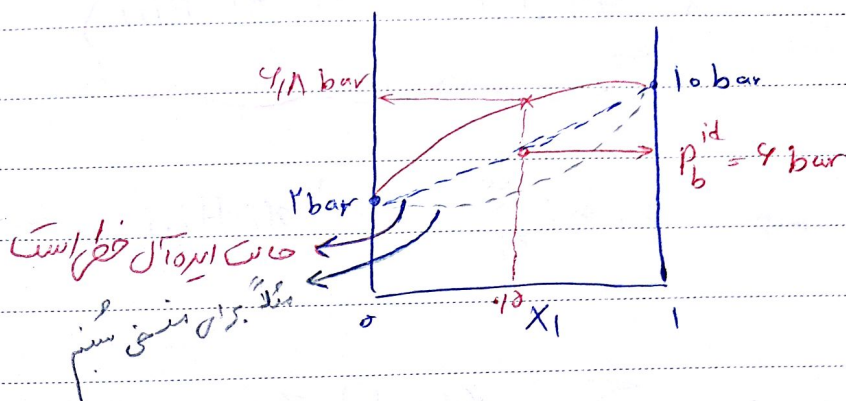
$$(1) p_i^{sat} = 10 \text{ bar}$$

$$\ln \gamma_r = \frac{1}{r} \alpha_r^2 > 0$$

$$(2) p_r^{sat} = 1 \text{ bar}$$

gas phase $\rightarrow$ ideal $\left\{ \begin{array}{l} \phi_1 = 1 \\ \phi_r = 1 \end{array} \right.$

a) $P_b = ?$



اثرلف مثبت داریم یعنی دافعه داریم چون $\lambda > 1$ است $\lambda = e^{\frac{1}{r}x}$

$$P = P_b \rightarrow n^g = 0 \Rightarrow \sum_i \frac{(k_i - 1) z_i}{i} = 0 \Rightarrow$$

$$\sum (k_i z_i) - \sum z_i = 0 \Rightarrow \sum k_i z_i = 1 \Rightarrow$$

$$\frac{\alpha_1}{\alpha_1} \frac{P_1}{P_b} \left(\frac{1}{10} \right) + \sqrt{\alpha_1} \frac{P_r}{P_b} = 1 \Rightarrow$$

$$P_b = \overset{\text{Sat}}{0.8} P_i + \overset{\text{Sat}}{0.2} P_r$$

$$x_1 = e^{\frac{1}{r} n r}$$

$$P = P_b \Rightarrow \alpha_1 = 21$$

$$\alpha_5 = 25$$

$$\Rightarrow x_1 = e^{\frac{(-1/2)r}{r}}, \quad x_2 = e^{\frac{1}{r}(-1/2)r}$$

$\Rightarrow P_b = 4.1 \text{ bar}$ $\rightarrow$ $\frac{P_b}{P_a} = \left(\frac{T_b}{T_a}\right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}}$

b) @ $P = P_b \rightarrow y_1 = ?$

$$y_1 = k_1 x_1 = k_1 z_1 = \frac{\gamma_1}{\phi_1} \frac{P_1^{\text{sat}}}{P} z_1 = \frac{e}{1} \times \frac{10}{\gamma_{1A}} (0.01) = 0.1134$$

C) $p_d = ?$

(H.W)

$$P = p_d \rightarrow y_1 = z_1 = 0.01$$

$$y_r = z_r = 0.01$$

$$x_1 = ?$$

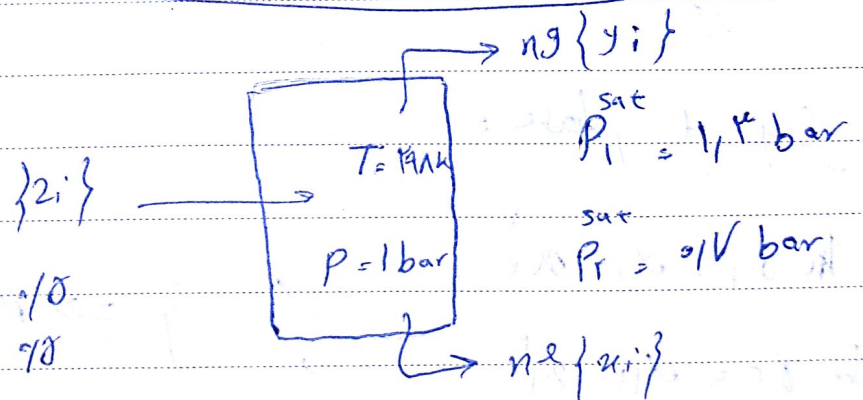
$$x_r = ?$$

$$\rightarrow x_1 = e = ?$$

D) @ $P = p_d \rightarrow x_1 = ?$

E) $P = \frac{P_b + P_d}{r} \rightarrow x_1 = ?$
 $y_1 = ?$

Example)



gas phase:

$$\frac{PV}{RT} = 1 + \frac{BP}{RT}$$

$\left. \begin{array}{l} \text{فصل صفت} \leftarrow \text{نیر، ما، از جنس (دانه)} \\ \text{فصل صفت} \leftarrow \text{نیر، ما، از جنس (جاذبه)} \end{array} \right\}$

$$B = y_1^r B_{11} + y_r^r B_{rr} + 2 y_1 y_r B_{1r}$$

$$B_{1r} = \pm \sqrt{|B_{11}| |B_{rr}|}$$

$$\ln \phi_1 = \frac{P}{RT} (B_{11} + y_1^r \delta_{1r})$$

B_{1r} : interaction
۲، ۱ بین

$$\ln \phi_r = \frac{P}{RT} (B_{rr} + y_1^r \delta_{1r})$$

$$\delta_{1r} = r B_{1r} - (B_{11} + B_{rr})$$

$$\rightarrow \phi_1 = f(T, P, y_1, B_{11}, B_{1r}, B_{rr})$$

$$B_{11} = 10 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$$

$$B_{rr} = -10 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$$

if $B_{11} \times B_{rr} < 0$ then $\ominus$

if $\frac{B_{11}}{B_{rr}} < 1$ then $\ominus$

if $\frac{B_{11}}{B_{rr}} > 1$ then $\oplus$

در صورت
که B_{11} و B_{rr}
در یک جهت
باشند B_{1r}

از جهت
هم
 $B_{1r} = -\sqrt{100}$

liquid phase:

$$\ln \gamma_1 = \alpha_{1r} x_1^r$$

$$\ln \gamma_r = \alpha_{1r} x_1^r$$

} $\Rightarrow$ Margules eq.

$$\alpha_{1r} = \left(\epsilon_{1r} - \frac{\epsilon_{11} + \epsilon_{rr}}{r} \right)$$

$$\epsilon_{ij} = f(T)$$

$$\gamma_1 = f(\epsilon_{1r}, \epsilon_{11}, \epsilon_{rr}, x_1, T)$$

Subject

Date

sat

$$\begin{cases} \phi_1 y_1 P = \delta_1 \alpha_1 P_1 \\ \phi_2 y_2 P = \delta_2 \alpha_2 P_2 \quad (\text{مقادیر داده شده}) \\ \alpha_1 + \alpha_2 = 1 \\ \delta_1 + \delta_2 = 1 \end{cases} \quad \text{ی دانستیم:}$$

حاصل این معادله ها و مجهول سونی است لذا حاصل زیر را این محاسبه:

$$K_i = \frac{P_i}{P} - 1 \quad \text{حاصل این براساس رابطه}$$

ITER

$$\sum \frac{(K_i - 1) Z_i}{1 + (K_i - 1) \eta^g} = 0 \rightarrow \eta^g = \checkmark$$

$$\text{calculate } \begin{cases} \alpha_i = \frac{Z_i}{1 + (K_i - 1) \eta^g} \\ y_i = K_i \alpha_i \end{cases}$$

$$\alpha_{1r} \leftarrow \left(\frac{1}{\sum} \right) \alpha_{1r} \quad \delta_1 = \frac{1}{\sum} \alpha_{1r} \quad \delta_2 = \frac{1}{\sum} \alpha_{1r}$$

$$\text{calculate } \begin{cases} \phi_1, \phi_2 \end{cases}$$

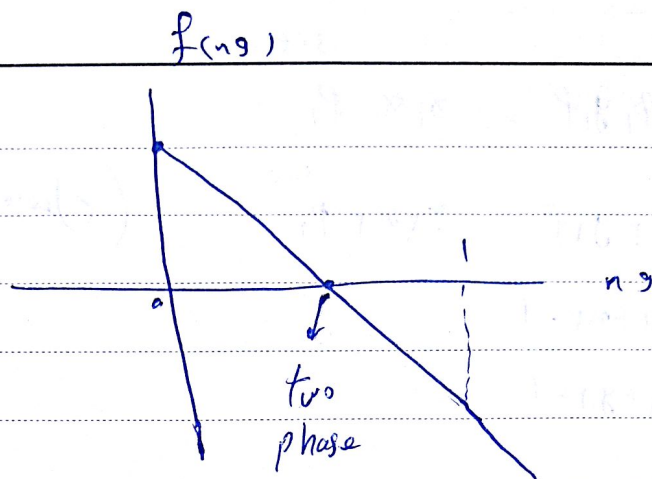
$$K_i = \frac{\delta_i}{\phi_i} \frac{P_i}{P} \quad \text{sat}$$

(H.W) همین مسئله قبل را با استفاده از این روش حدس و خطا حل شود.

Two phase:

$$0 \leq n_g \leq 1$$

$$\begin{cases} f(0) > 0 \\ f(1) < 0 \end{cases}$$



$$f(0) = \sum \frac{(k_i - 1) z_i}{1} > 0$$

$$\rightarrow \sum k_i z_i - \sum z_i > 0 \rightarrow \boxed{\sum k_i z_i > 1}$$

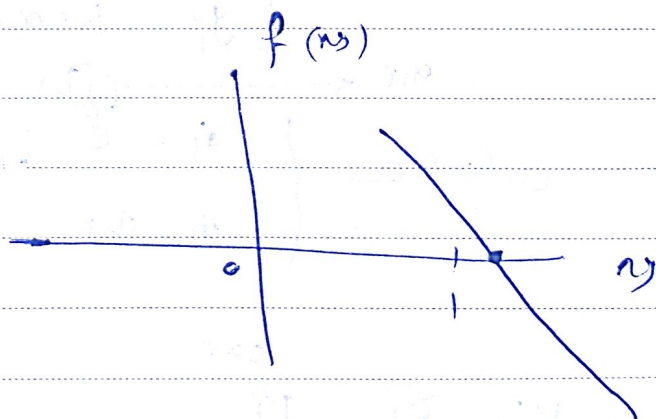
$$f(1) < 0 \rightarrow \sum \frac{(k_i - 1)}{k_i} z_i < 0 \rightarrow \sum \left(z_i - \frac{z_i}{k_i} \right) < 0$$

$$\boxed{\sum \frac{z_i}{k_i} > 1}$$

single phase gas:

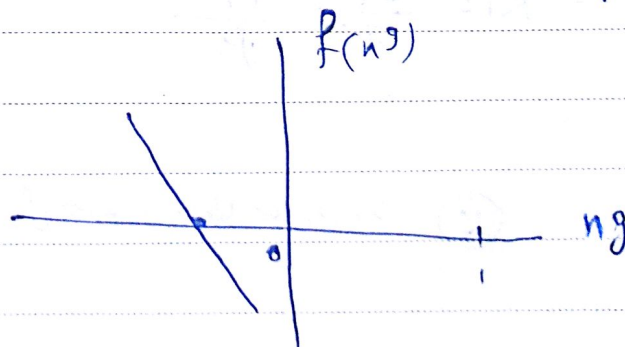
$$f(1) > 0 \rightarrow$$

$$\sum \frac{z_i}{k_i} < 1$$



single phase liquid:

$$f(0) < 0 \rightarrow \sum k_i z_i < 1$$



$$0 < n_g < 1 \rightarrow \text{two phase}$$

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

$$M = G \rightarrow \bar{M}_i = \mu_i$$

$$G = \sum y_i \mu_i$$

ideal:

$$\mu_i^{ig}(T, P, y_i) = \mu_i^{ig}(T) + RT \ln(y_i P) = \mu_i^{ig}(T, P) + RT \ln(y_i)$$

$$\Rightarrow G^{ig} = \sum y_i \mu_i^{ig}(T, P) + \sum y_i RT \ln y_i$$

$\Delta G_{min}^{ig} < 0 \rightarrow \text{چون } y_i < 1$

$G_i = y_i \mu_i$

o_r
y_i

$G_r = \mu_r$

n_r
y_r

$G = G^{init} + \Delta G_{mix}^{ig}$

y_i	o_r
y_r	n_r

در حالت مخلوط انرژی یبسیار است با انرژی یبسیار قبل از اختلاط + انرژی یبسیار حاصل از mixing

کم مقدار G اولیه است چون ΔG_{min} منفی است.

real:

$$G^{real} = \sum y_i \mu_i^{ig}(T, P) + \boxed{\sum y_i RT \ln y_i + \sum y_i RT \ln \phi_i}$$

حوض غیری ایده آل بودن حرارتی به هم است: ۱- ایده آل بودن حدود اجزاء

۲- ایده آل بودن سیستم

$$G^R = G^{Real} - G^{ig} = \sum y_i RT \ln \phi_i$$

نشان از غیری ایده آل بودن

Subject
Date

Residual

$$M^R = M^{Real} - M^{ig}$$

$RT \ln \phi^*$ خاصیت مول فزونی است

خاصیت مول فزونی

$$\Rightarrow \bar{G}_i^R = RT \ln \phi_i$$

$$N_i(T, P, y_i) = N_i^{ig}(T, P) + RT \ln y_i$$

$$G(T, P, y_i) = \sum y_i N_i(T, P, y_i) = \sum y_i N_i^{ig} + RT \sum y_i \ln y_i$$

$$N_i^{Real}(T, P, y_i) = N_i^{ig}(T, P) + RT \ln y_i + RT \ln \phi_i$$

$$\textcircled{1} G(T, P, y_i) = \sum y_i N_i(T, P, y_i) = \underbrace{\sum y_i N_i^{ig} + RT \sum y_i \ln y_i}_{G^{ig}} + \underbrace{RT \sum y_i \ln \phi_i}_{G^R}$$

این آک بدون اختلاط

~~این آک بدون اختلاط~~

G^R را داشته باشیم که چیز را داریم

این آک بدون اختلاط

نکته: اختلاف سیستم با حالت ایده آل خاصیت residual را نام می دهیم

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

ϕ_i هم غیر ایده آل بودن ماده و هم غیر ایده آل بودن اختلاط را در آن دما و فشار بیان می کند

اما لا تنها غیر ایده آل بودن اختلاط را بیان می کند پس برای مواد خاص $\phi_i = 1$ است

و $RT \ln \phi_i$ است چون لا تنها در باره غیر ایده آل بودن مخلوط بحث می کند

$$N_i(T, P, y_i) = N_i^{id}(T, P) + RT \ln y_i + RT \ln \phi_i$$

$$\textcircled{2} G = \sum y_i N_i = \underbrace{\sum y_i N_i^{id}(T, P) + RT \sum y_i \ln y_i}_{G^{ex}} + \underbrace{RT \sum y_i \ln \phi_i}_{G^{ex}}$$

سیستم واقعی اما اختلاط آید ideal است

G^{ex}

$$\textcircled{1} = \textcircled{2} \rightarrow \sum y_i \bar{M}_i(T, P) + RT \sum y_i \ln y_i + RT \sum y_i \ln \gamma_i =$$

$$\sum y_i \bar{M}_i^{\text{ideal}}(T, P) + RT \sum y_i \ln y_i + RT \sum y_i \ln \phi_i$$

$$\rightarrow \sum y_i (\bar{M}_i - \bar{M}_i^{\text{ideal}}) = RT \sum y_i (\ln \phi_i - \ln \gamma_i)$$

$$\rightarrow \sum y_i \bar{M}_i^{\text{R}} = RT \sum y_i (\ln \phi_i - \ln \gamma_i)$$

residual

* G^{em} فقط غرض غنوط هاست بر اثر غنوط نه است باقیمانده است اما G^{R} این طور نیست.

$$M = \sum x_i \bar{M}_i \rightarrow \begin{cases} dM = \sum \bar{M}_i dx_i \\ \sum x_i d\bar{M}_i = 0 \end{cases}$$

$$G^{\text{R}} = \sum y_i RT \ln \phi_i \rightarrow \frac{dG^{\text{R}}}{RT} = \sum \ln \phi_i dx_i \rightarrow \sum x_i d \ln \phi_i = 0$$

$$G^{\text{Ex}} = \sum y_i RT \ln \gamma_i \rightarrow \text{این غرض نیست}$$

$$\bar{M}_i = \left(\frac{\partial nM}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq i} \rightarrow \begin{cases} RT \ln \phi_i = \left(\frac{\partial (nG^{\text{R}})}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq i} \\ RT \ln \gamma_i = \left(\frac{\partial (nG^{\text{Ex}})}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq i} \end{cases}$$

Example) $\frac{G}{RT} \propto x_1 x_2 \rightarrow \ln \gamma_1 = ?$
 $\ln \gamma_2 = ?$

$$\frac{G^E}{RT} = \alpha a_1 a_2$$

$$\text{do: } \ln \gamma_1 = \left(\frac{\partial^E \frac{G}{RT}}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_2}$$

$$n \frac{G^E}{RT} = \alpha \frac{n_1 n_2}{n} \rightarrow \ln \gamma_1 = \frac{\alpha n_2 - \alpha n_1 n_2}{n_1}$$

$$\alpha a_2 - \alpha a_1 a_2$$

$$\rightarrow \ln \gamma_1 = \alpha a_2 (1 - a_1) = \alpha a_2$$

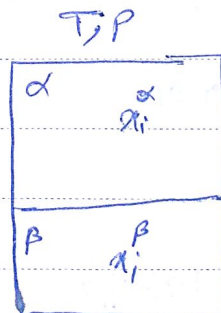
$$\frac{\text{برای } a_2}{\text{در حد } a_2 \rightarrow 1} \rightarrow \ln \gamma_2 = \alpha a_1$$

تعداد فقط برای گاز و مایع نیز در مایع و گاز $\rightarrow$ هم تعداد داشته باشند.

lig - lig Equilibrium :

$$\cancel{\gamma_i^\alpha a_i^\alpha}^{sat} = \cancel{\gamma_i^\beta a_i^\beta}^{sat}$$

این تساوی
فقط مایع



$$\rightarrow \gamma_i^\alpha a_i^\alpha = \gamma_i^\beta a_i^\beta \quad \left. \vphantom{\gamma_i^\alpha a_i^\alpha = \gamma_i^\beta a_i^\beta} \right\} \Rightarrow a_i^\alpha = a_i^\beta$$

$$a_i = \gamma_i^\alpha a_i^\alpha$$

activity

کمین : α در رابطه مارکولوس حد اند باید چه باشد؟ دو فاز برقرار شود ؟

جواب : α اند بیشتر از ۲ باشد سیستم دو فاز می شود.

در مسائل Flash در فاز مایع - مایع

$$\sum \frac{(K_i - 1) z_i}{1 + (K_i - 1) n^\alpha} = 0$$

در مایع که با هم در تعادلند هیچ کدام ابره آک

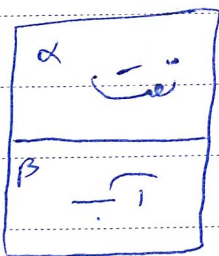
$$K_i = \frac{\alpha_i^\alpha}{\alpha_i^\beta} = \frac{y_i^\beta}{y_i^\alpha}$$

نیستند یعنی اگر ابره آک باشند یک فاز

تکین می دهند

نکته: اگر سیستم از معادله مارگولس تبعیت کند اگر فاز α - $\alpha_1 = 1$ و اگر فاز β

Mirror effect of margules $\alpha_1^\beta = 1 - \alpha_1^\alpha$ $\alpha_2^\alpha = 1 - \alpha_2^\beta$ $(\alpha_i^\alpha = \alpha_j^\beta)$



(1) $\alpha_1^\alpha = 1$

$$\alpha_1^\alpha = 1 \rightarrow \alpha_1^\beta = 1 - 1$$

$$\alpha_2^\alpha = 1 - \alpha_1^\alpha \rightarrow \alpha_2^\beta = 1$$

Example) $RT \ln \gamma_1 = \frac{1}{r} \alpha_1^r + \tau \alpha_1$

$$RT \ln \gamma_r = \dots$$

$$\alpha_1^\alpha \gamma_1^\alpha = \alpha_1^\beta \gamma_1^\beta$$

$$\alpha_r^\alpha \gamma_r^\alpha = \alpha_r^\beta \gamma_r^\beta$$

$$\alpha_1^\alpha + \alpha_r^\alpha = 1$$

$$\alpha_1^\beta + \alpha_r^\beta = 1$$

اگر فاز α محلول

محلول

Subject _____

Date _____

Example) $\ln \gamma_1 = \alpha_1^r \left[A_{1r} + r(A_{1r} - A_{1r})\alpha_1 \right]$

$$\ln \gamma_r = \alpha_r^r \left[A_{r1} + r(A_{1r} - A_{r1})\alpha_r \right]$$

$$A_{1r} = 0.1362$$

$$T = 50^\circ\text{C}, P = 1 \text{ bar}$$

$$A_{r1} = 0.191$$

محل صفت و محل ۲ محاسبه ۲

End 90/10/14
