

جزوه ترمودینامیک کنکور کارشناسی ارشد

استاد : دکتر طاهری

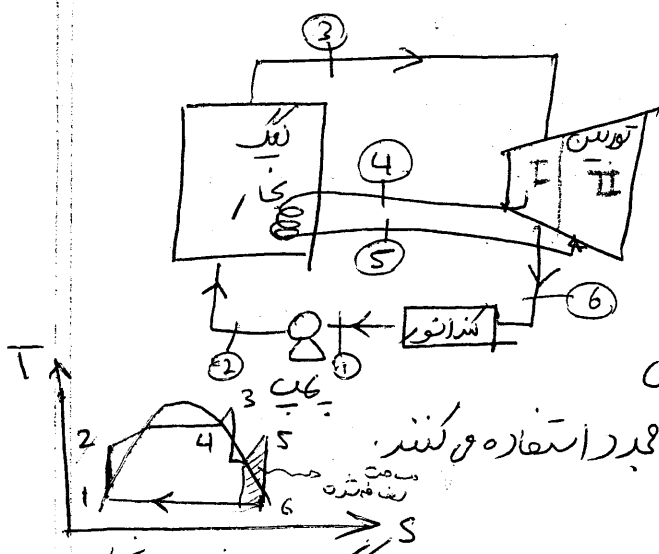
(قسمت دوم)

نوع :

کاهش فشار فروعی از توربین یا کاهش دمای فروعی از توربین را اندام سیکل رانگین را افزایش دهد اما این مسئله منجر می شود محتوی رطوبت دمای فروعی افزایش پیدا کند. قطرات مایع دمای فروعی از توربین بدین برخورد با پره های توربین باعث تخریب توربین (موجب پدیده Pitting دمای شدن) می شود.

بنابراین فشار فروعی از توربین را به پاره افزایش را نوعی تصادفی می توان کاهش داد که محتوی رطوبت از میزان مشخصی (۱۵ تا ۱۵ درصد) تجاوز نکند.

در سیکل رانگین بهترین بازگشت ناپذیر در ترمز کننده اتفاق می افتد چون دمای ترمز کننده بالاتر و اختلاف دما را زیاد است.



سیکل رانگین با گرانش محدود در اثر رطوبت دمای محتوی رطوبت کاهش یافته و رانندگی به مقدار کمی افزایش پیدا می کند.

در سیکل رانگین اگر محتوی رطوبت زیاد باشد به توربین صدمه می زند

برای جلوگیری از وقوع چنین پدیده ای

از یک سیکل بنام رانگین با گرانش استفاده می کنند.

در این سیکل: توربین دو مرحله ای

در چنین سیکل سیال بین از انبساط در مرحله اول وارد رینگ بخاری شود و به شکل

بخار داغ در می آید و چنانچه مایع تشکیل شده باشد این مایع به بخار تبدیل

ن گردد این مسئله علاوه بر اینکه احتمال تشکیل مایع را در فروعی از وسط

نعم انبساط از بین می برد منجر می شود که خالص سیکل نیز به مقدار کمی افزایش

یابد

سیکل رانگین به سبب این فریت ابداع شده است که محتوی رطوبت را در

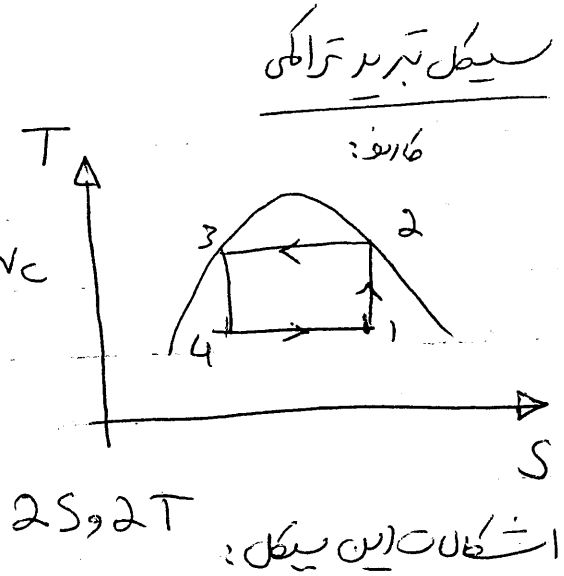
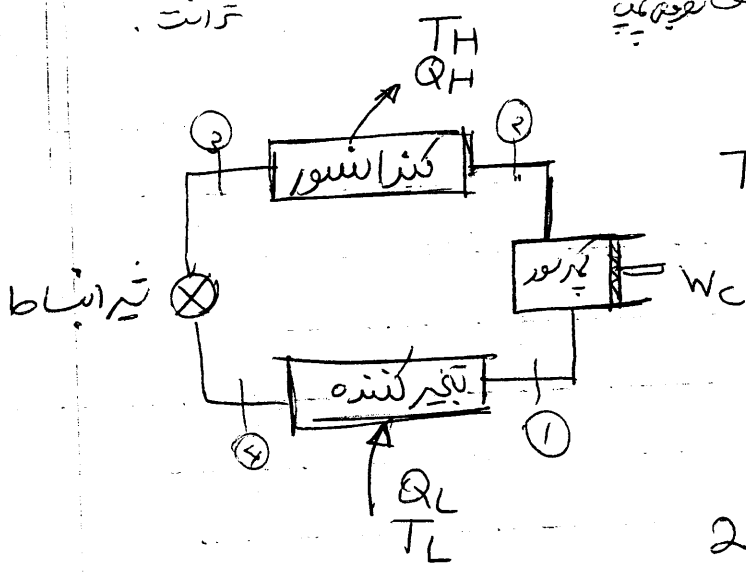
مناطق خنک پایین توربین کاهش دهد و در اندام به مقدار کمی افزایش

یابد * هدف اصلی کاهش محتوی رطوبت است نه افزایش رانندگی.

** بهترین بازگشت ناپذیری در سیکل رانگین در رینگ بخار اتفاق می افتد و دمای رانندگی را افزایش می دهد.

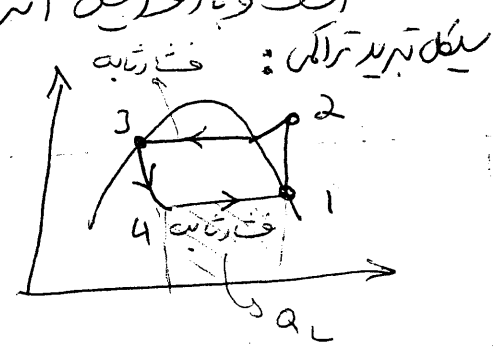
درجه اول درستی و ابراهامین دواروای اسپین عولار
 خیل بتر از فشار است یعنی آتشی به دوا و آتیه
 ترانت

۱۱۰ اورین دسی جلیان دسی یار
 ۱۲ کاهش فزونی کند انور
 ۱۳ افزایش فزونی از توربین



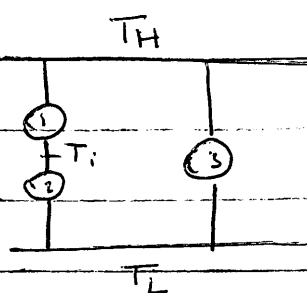
- ۱) ورودی به پمپ سورمخوطی رو عایع است در صورتیکه پمپ سور فقط برای قه اتم کردن
- ۲) گاز بخار در ورودی پمپ در کندانسور مشکل دفع در تپه کشیده است
- ۳) در کندانسور دما ثابت بوده و تقابل بخار و عایع داریم بنابراین فشار کندانسور هم ثابت است. ساخت کندانسوری که در دما و فشار ثابت تقابل بخار و عایع را برقرار کند عملاً غیر ممکن است. در کندانسور پمپ تفیر کننده مشکل مشابه دارد.
- ۴) تپه انبساط فزاینده این تروریک منی توان باشد بلکه بازگشت ناپذیر است و با افزایش آنتروپی همراه است. ۱-۴ مثلاً ثابت (تقابل دوارو) ۲-۳ مثلاً ثابت. ۴-۱ مثلاً ثابت (تقابل دوارو)
- ۵) سیکل تبرید تراکی. تصحاح تپه سیکل تبرید کارنو.
- ۶-۳ منبسط شود بنابراین آنتروپی باید افزایش یابد چون بازگشت ناپذیر است

$$\beta = \frac{Q_L}{W}$$



۱) برای افزایش Q_L :
 اگر دمای فشار و عمل از تپه کشنده (یا ورودی به پمپ سور) ضریب عملکرد
 سیکل تبرید تراکی افزایش یابد.

۳۹'



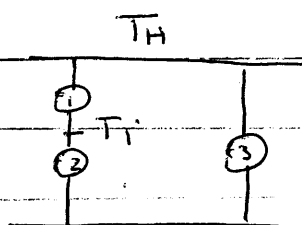
موتور کارنوت

$$\eta_3 = 1 - \frac{T_L}{T_H}$$

$$\eta_1 = 1 - \frac{T_i}{T_H}$$

$$\eta_2 = 1 - \frac{T_L}{T_i}$$

$$\eta_3 = \eta_1 + \eta_2 - \eta_1 \eta_2$$



کمال:

$$\beta_1 = \frac{T_i}{T_H - T_i}$$

$$\beta_2 = \frac{T_L}{T_i - T_L}$$

$$\beta_3 = \frac{T_L}{T_H - T_L}$$

$$\beta_3 = \frac{\beta_1 + \beta_2 + 1}{\beta_1 \beta_2}$$

$$\frac{1}{\beta_3} = \frac{1}{\beta_1} + \frac{1}{\beta_2} + \frac{1}{\beta_1 \beta_2}$$

$$\beta_3 = \frac{\beta_1 \beta_2}{\beta_1 + \beta_2 + 1}$$

موتور کارنوت

$$\beta'_1 = \frac{T_H}{T_H - T_i}$$

$$\beta'_3 = \frac{T_H}{T_H - T_L}$$

$$\beta'_2 = \frac{T_i}{T_i - T_L}$$

$$\beta'_3 = \frac{\beta'_1 \beta'_2}{\beta'_1 + \beta'_2 - 1}$$

$$\frac{1}{\beta'_3} = \frac{1}{\beta'_1} + \frac{1}{\beta'_2} - \frac{1}{\beta'_1 \beta'_2}$$

۴۰

از سیاه تر سیکل تبرید تراکمی استفاده کنیم که $M_{JT} > 0$ باشد.

$$M_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_h > 0$$

$$\Delta T < 0$$

همان‌طور که از سیاه تر که M_{JT} مثبت تر داند استفاده کنیم تا در فرآیند 2-3 سیال منبسط سرد شده و دوباره گدازد. Q_c بیشتری بتوانیم به سیستم بدهیم.

سیکل تبرید تراکمی: وسیله تبرید جذبی؛
که دیگر سورتراکم می‌شود.

در یک سیکل تبرید تراکمی، تراکم گاز توسط یک کمپرسور صورت می‌گیرد و چون حجم ویژه گاز خیلی زیاد است لذا کار مصرفی در یک سیکل تبرید تراکمی خیلی زیاد است اما مزیت این سیکل این است که می‌توان تا دماهای پایین سرمایه‌گذاری ایجاد کرد اما در یک سیکل تبرید جذبی یک سیال که محلول آنتروپیک است در یک حلال (عموماً آب) جذب می‌شود (حل می‌شود) محلول حاصل توسط یک مبدل قدر اکم می‌شود حجم ویژه مایعات خیلی کم است لذا کار مصرفی در یک سیکل تبرید جذبی به مراتب کمتر است از سیکل تبرید تراکمی و باشد اما در این سیکل‌ها (مکان رسیابی به دماهای پایین می‌رسد و ندارد این تفاوت دو سیکل در نحوه تراکم است.

محیطال تقی بر اساس سیکل تبرید جذبی کار می‌کند.

از دو سیکل از به هم می‌زنیم استفاده کنیم.

سیکل های مکانیک :

در یک موتور احتراق داخلی فرآیندهای زیر اتفاق می افتد .
در سیکل بنزی سوخت و هوا با هم مخلوط می شوند و مخلوط وارد
سیلندر می شود و با فرآیند زیر صورت می گیرد :

۱) به محض ورود مخلوط پیستون شروع به تراکم می کند و نقطه
وگ یا بنی تراکم می شود در این حالت دمای مخلوط به (نداره
کاف با آن می باشد . (در تراکم دما بالا می رود).

۲) شمع جرقه زده و مخلوط محترق می گردد .

۳) در اثر گرمای حاصل از احتراق پیستون میباید
تا به نقطه وگ یا بنی برسد .

۴) گازهای حاصل از احتراق به محیط دفع می گردد .

بررسی این سیکل بریده و انکسایشی و باز بودن سیتم ^{بی بیه} _{بی بیه}
است لذا فرضیات به شکل زیر در نظر می گیریم :

۱) بجای مخلوط سوخت و هوا فرض می کنیم فقط هوا در داخل سیکل حضور

دارد .
۲) بجای احتراق فرض می کنیم گرمای به میزان Q_H به سیتم فعال
داده می شود .

۳) بجای فرایند گازهای حاصل از احتراق فرض می کنیم گرمای Q_L از
سیتم دفع می شود .

۴) هوا را گاز ایده آل در نظر می گیریم ، با C_p و C_v ثابت می توان در
نظر گرفت .

علاوه بر موتورهای احتراق داخلی بران سایر سیکل های مکانیک نیز این فرضیات
مصدق هستند .

۴۱

سیکل اتو:

سیکل شبیه سازی موتورهای احتراق داخلی یا ۴ زمانه می باشد.
در سیکل اتو فرض می کنیم فرآیندهای زیر اتفاق می افتد:
(۱) تراکم به شکل ریورسیبل، آدیاباتیک اینتروپیک اتفاق می افتد.
(۲) انتقال گرما به سیال فعال در حجم ثابت صورت می گیرد.

(۳) انبساط به شکل اینتروپیک صورت می گیرد.
(۴) دفع حرارت از سیال فعال که در حجم ثابت صورت می گیرد.

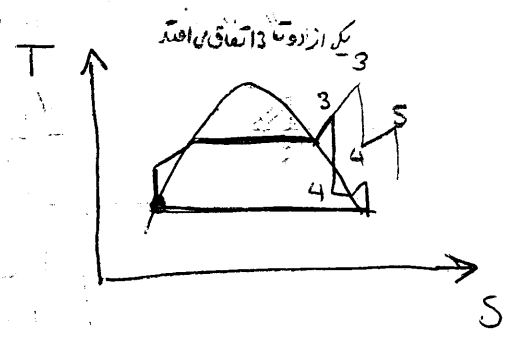
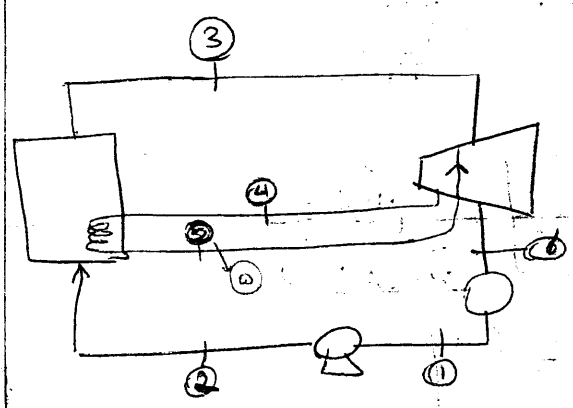
انتقال حرارت به سیال فعال و دفع حرارت از
سیال فعال در حجم ثابت صورت می گیرد.

سیکل اتو }
2S
2A

(مهم) ثابت ~~حرارتی~~ معمول واقع است.

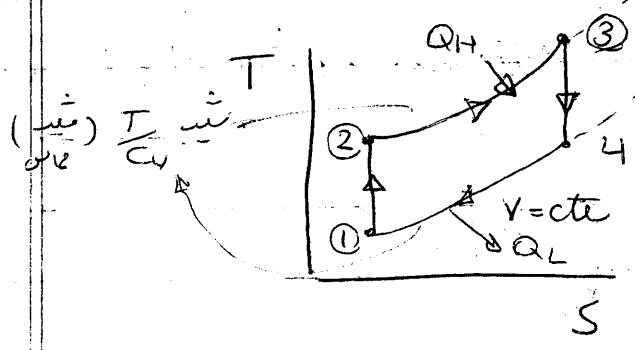
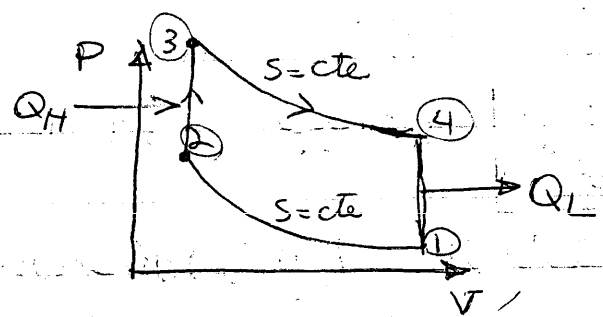
۴۲

سیکل رانکین با گرمایش مجدد



سیکل آنو :

- 2S و 2V
- S = cte ①
- V = cte ②
- S = cte ③
- V = cte ④



$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{1}{C_V} \rightarrow \frac{T}{C_V}$$

یعنی در یک دما تغییر برابر:

max دمای سیکل بعد از فرایند اتمو اتق در نقطه 3 اتفاق می افتد.

در یک دمای ثابت نوشتن 2 تا 3 و 4 تا 5 (توی یک دما هم می تونید) شیب هر دو $\frac{T}{C_V}$

با افزایش max دمای سیکل ماندن ان افزایش می یابد.

$$\eta = 1 - \frac{Q_L}{Q_H} = 1 - \frac{C_V(T_4 - T_1)}{C_V(T_3 - T_2)} = 1 - \frac{T_1(\frac{T_4}{T_1} - 1)}{T_2(\frac{T_3}{T_2} - 1)}$$

برای دماهای ثابت $v_1 = v_4$ و $v_2 = v_3$

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

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{T_3}{T_4} \Rightarrow \boxed{\frac{T_3}{T_2} = \frac{T_4}{T_1}} \Rightarrow \boxed{\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2}}$$

$$\boxed{\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2}} = 1 - \frac{1}{\left(\frac{T_2}{T_1}\right)}$$

تابع رمای قید و بعد از تراکم



$$\boxed{\frac{V_1}{V_2} = r_v}$$

نسبت تراکم در سیکل اتو

$$\boxed{\frac{T_2}{T_1} = r_v^{\gamma-1}}$$

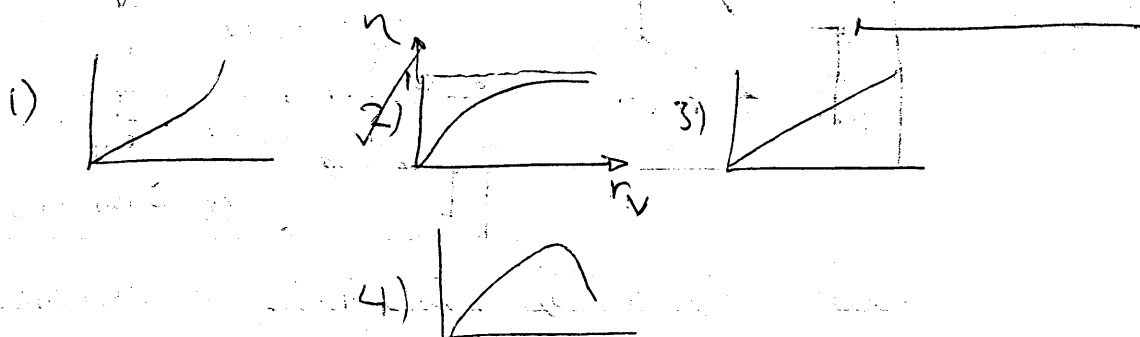
$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2} = 1 - \frac{1}{\left(\frac{T_2}{T_1}\right)}$$

$$\boxed{\eta = 1 - \frac{1}{r_v^{\gamma-1}}}$$

کی رانندگی

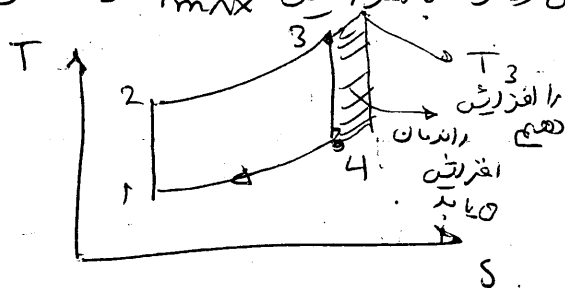
$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

*** رانندگی سیکل اتو تابع است از نسبت تراکم و حجم یا رانندگی سیکل اتو تابع است از حجم گاز قبل و بعد از تراکم و با افزایش نسبت تراکم رانندگی سیکل اتو افزایش می یابد.



چون $\eta = 1$ در $r_v \rightarrow \infty$ پس 2 درست است

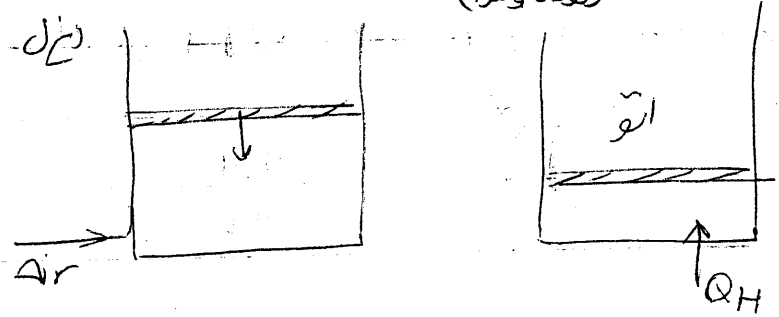
*) max دمای سیکل بین از لحاظ اتفاق می افتد با افزایش T_{max} رانندگی



سیکل اتو صیقل پذیر می شود رانندگی افزایش می یابد

سیکل دیزل

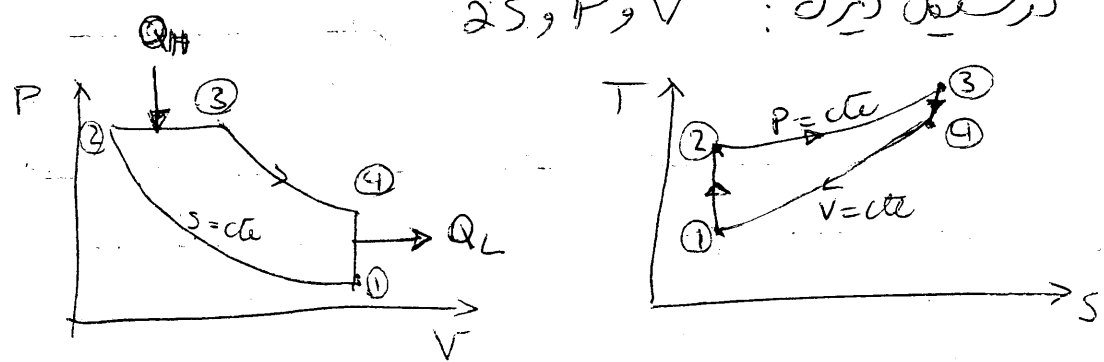
(*) سیکل تنبیه سازی موتورهای گاز روئیدی
در موتور گاز روئیدی هوا به تنهایی وارد سیلندر شده و در اثر تراکم (تنبیه شدت
افزایش می یابد در این لحظه سوخت روی هوا پاشیده شده و احتراق صورت
می گیرد. (رول در موتور بنزینی مخلوط می گردد) (سوخت و هوا)



در سیکل دیزل:

- ۱) سیال فعال شکل اینترنویک می گردد (۲) انتقال حرارت به سیال فعال در فشار ثابت صورت می گیرد (۳) در مرحله سوم (انبساط اینترنویک) و در مرحله چهارم (دفع حرارت از سیال فعال در حجم ثابت صورت می گیرد).

در سیکل دیزل: P و V و T و S



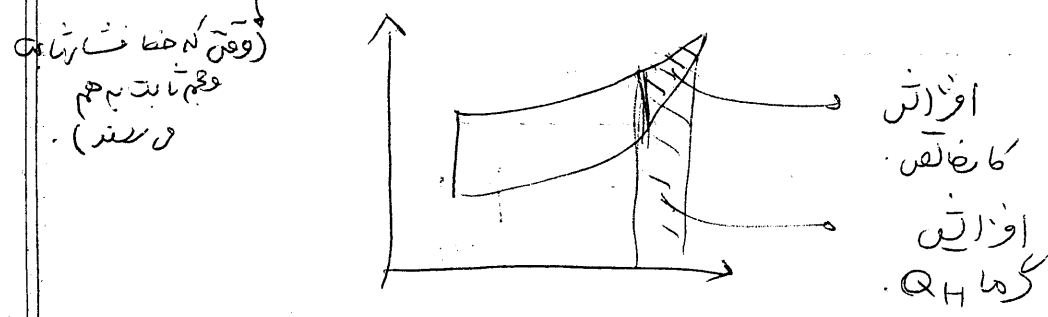
شیب فشار ثابت: $\frac{I}{C_p}$ و $\frac{I}{C_v}$ شیب ها

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P = \frac{T}{C_p}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{C_v}$$

(*) شیب ۲ تا ۳ کمتر از ۴ تا ۱.
(*) در یک دمای ثابت چون $C_p > C_v$ بنام این شیب منتهی به ثابت
دو منتهی T از منتهی حجم ثابت کمتر است بنابراین دمای این دو منتهی همدا
می باشد.

(*) در سیکل دیزل اگر دمای max را افزایش دهیم راندمان کاهش می یابد (برعکس اتو). دلیل: ممتی های حجم ثابت و فشار ثابت با تپید های مختلف رسم شده در دو ممتی هم راه هستند لذا افزایش max (های سیکل کار خالص را به مقدار کمی افزایش می دهد. در صورتیکه Q_H بسیار زیادی نیاز است موصی بعد از گذشت مدت زمانی افزایش T_3 کار خالص را نیز افزایش نمی دهد فقط باعث افزایش Q_H می شود که این توراندمان را کاهش می دهد.

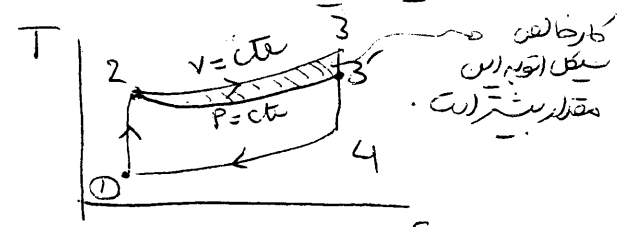


نسبت تراکم: $r_v = \frac{v_1}{v_2}$

نسبت انبساط: $r_e = \frac{v_4}{v_3}$

در سیکل دیزل: $r_v > r_e$

راندمان سیکل اتو بیشتر است یا راندمان سیکل دیزل:



فرض: نقطه شروع یک و دو (اتو) $(r_v) = (r_v)$ دیزل

اتو 1234
دیزل 123'4'

نسبت تراکم یک و دو نقطه 2 برای هر دو یک

دیزل η > اتو η

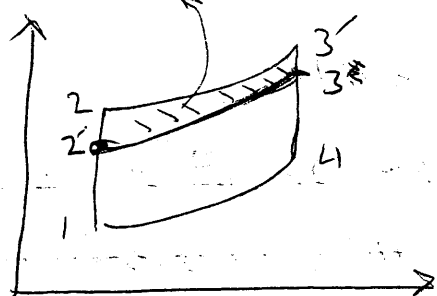
۴۴

چنانچه نسبت تراکم سیل انقباضی تراکم سیل دیزل برابر باشد در این صورت رانندگی اتو از دیزل بیشتر است.

در سیل اتو مخلوط سوخت و هوا تراکم می گردد اگر نسبت تراکم سیل زیاد باشد زمان مخلوط افزایش می یابد و وقت از اینکه شمع جرقه بزند مخلوط ضربه صورت نمی گیرد که به این حالت انفجار (Detonation) گویند. (حالت تق تق)
اما در سیل دیزل هوای تنهایی تراکم می شود و هر چه در نسبت تراکم زیاد باشد دمای تأخیر بیشتر است و وقتی سوخت روی آن پاشیده می شود دمای رانندگی بدست می آید. پس برای در سیل دیزل تا زمانی که جبهه سیل روی پیستون اجازه ندهد نسبت تراکم را افزایش پس دو عمل:

اتو (۲۷) > دیزل (۲۷)

بنابر این در عمل: $\eta_{\text{دیزل}} > \eta_{\text{اتو}}$ (ملاحظه دیزل به این معنی است)



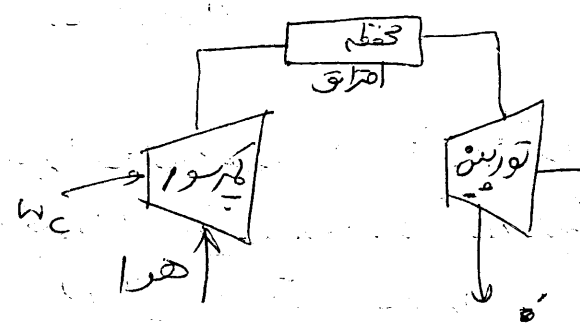
دیزل ۱ ۲ ۳ ۴
اتو ۱ ۲' ۳' ۴

بنابر این در عمل:

$\eta_{\text{اتو}} > \eta_{\text{دیزل}}$

$$\eta_{\text{دیزل (بنابر این معنی)}} = 1 - \frac{\left[\frac{1}{r_v} - \frac{1}{r_e} \right]}{\gamma \left[\frac{1}{r_v^\gamma} - \frac{1}{r_e^\gamma} \right]}$$

سیکل برای تورین : (سیکل تورین گازی) : یک سیکل باز است.



سیال فعال سیکل واقع را طی می کند
هوای محیط را بگیرد و در اثر تراکم
افزایش دما می یابد
فیس در محفظه احتراق
نوعت روی آن پاشیده می شود.

گازهای حاصل از احتراق که انرژی زیادی
دارند در توربین در اثر انبساط کار تولید می شود و قسمتی از کار تولیدی صرف
راه اندازی توربین می شود و مابقی بتوان کار خالص است
گازهای حاصل از احتراق به محیط دفع می شود (این انبساط در توربین)
این سیکل را سیکل توربین گازی می نامند این سیکل دارای رانندگی
زیادتری است.

حالت پایین بودن رانندگی مصرف انرژی زیاد توسط کمپرسور
می باشد.

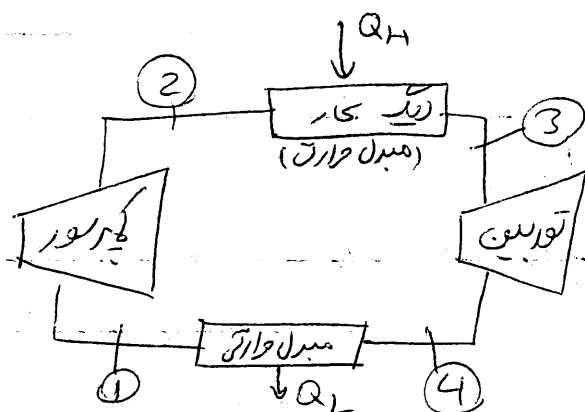
(بدیده فواید) ← کمترین

این از مدت زمان کوتاهی بارده کمپرسور و توربین افزایش می یابد
و کار مصرفی توسط کمپرسور به شدت افزایش می یابد (این مسئله

در مواردی به حدی بالاست که کل کار مصرفی توربین توسط کمپرسور
مصرف شده و رانندگی کل سیکل به صفر نزدیک می شود.

سیکل برای تورین : سیکل است که برای تهیه سازی سیکل توربین گازی
کار می رود

۴۴+۱

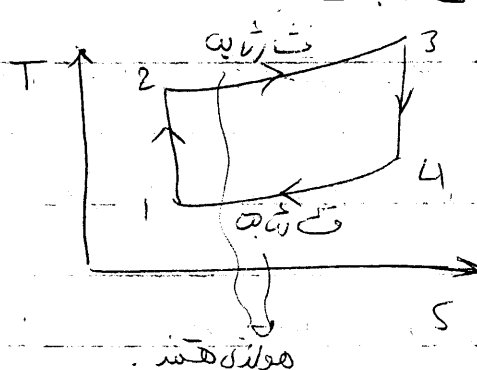
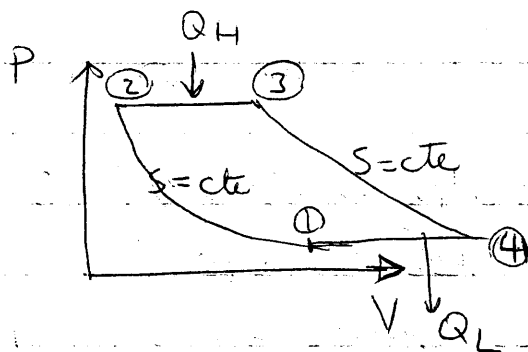


سیکل برایتون

تمام درگیر سور اینتر ویک ، در طی فرآیند ۲ تا ۳ گرهای Q_H دفع ثابت به میان فعال داده می‌شود این طار توربین به شط اینتر ویک صورت می‌گیرد. در طی فرآیند ۴ تا ۱ وضع می‌شیم میان فعال گرهای به فیران Q_L به محیط دفع می‌کند دفع حرارت دفع ثابت صورت می‌گیرد

۲۵ و ۲۷ → ۲۵ و ۲۷
۲۵ و ۲۸ → ۲۵ و ۲۸

نمایش برایتون روی P.V و T.S



$$\eta = 1 - \frac{Q_L}{Q_H} = 1 - \frac{C_p (T_4 - T_1)}{C_p (T_3 - T_2)}$$

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

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

*) $r_p = \left(\frac{P_2}{P_1} \right) > 1$ همواره
*) هر مقدار r_p نسبت درگیر سور (فشار) باید را اندامان اغزلایش (یا بد) ، یعنی هوای راکم بیشتر شود تا بیشتر شده سخت شده سوزد.

$$\eta = 1 - \frac{1}{r_p^{\frac{\delta-1}{\delta}}}$$

هرفقد رشتت فشار در سیکل براستون افزایش یابد راندمان هم افزایش می یابد.

هرفقد رشتت فشار $\uparrow$ ، η $\uparrow$ می یابد.

روش های افزایش راندمان سیکل براستون:

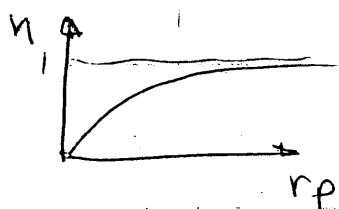
(1) افزایش نسبت فشارها. (دای فرعی افزایش می یابد و با پاشیده شدن سوخت بهتر شود).

(2) کمپرسور را چند مرحله ای با سردکن بین اول و دوم (هفیدها کاهش می یابد ولی کار مصرفی کاهش می یابد).

(3) توربین را چند مرحله ای با گرکنش بین اول و دوم (به هم درآوردن کنیم).

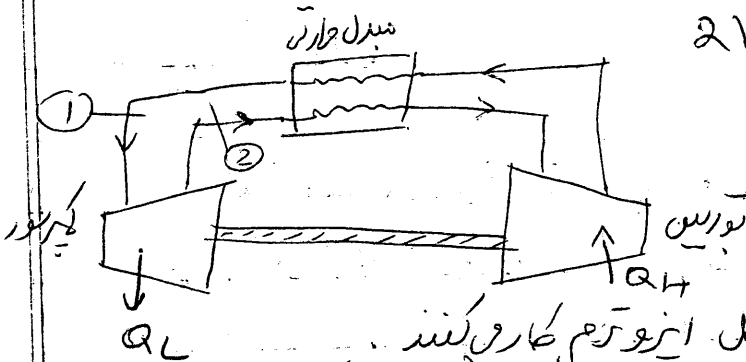
(4) از گازهای حاصل از احتراق این رانندگی را در توربین برای گرم کردن سیال فعال استفاده کنیم. (یعنی آن پشته را می توان استفاده کنیم).

مورد 4 روش عملی و در حقیقت برای راندمان سیکل توربین گازی است.



۴۵

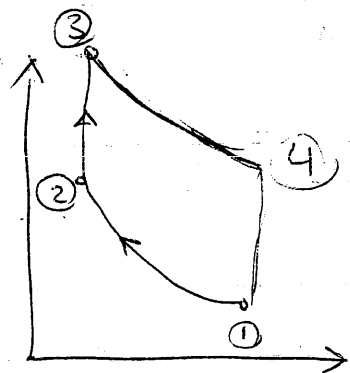
سیکل استرلینگ $2T$ و $2V$



از یک خاصیتی اهمیتی ندارد.

گیر سور و توربین هر دو به شکل اینوترم کار می کنند.
 (* این در گیر سور و توربین باید رفع و تکرار در توربین باید دوارت داده شود تا دما ثابت بماند.

فرض کنیم تبدیل دوارت مبدل در حجم ثابت صورت گیرد.
 این سیکل استرلینگ دقتاً جمع ثابت و دقتاً دما ثابت دارد.



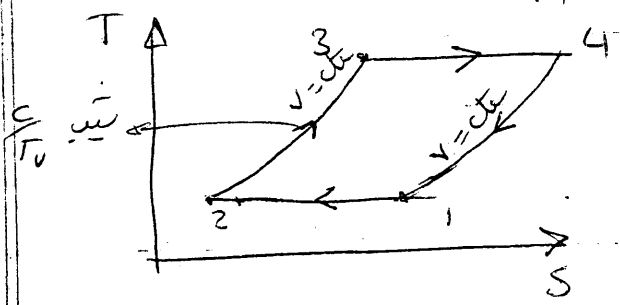
- ۱ تا ۲ دما ثابت
- ۲ تا ۳ حجم ثابت
- ۳ تا ۴ اینوترم
- ۴ تا ۱ حجم ثابت

تویم: تبدیل ۱ تا ۲ و ۳ تا ۴ برعکس است.

برای سیکل ۱

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1}$$

۳ تا ۲ $\Delta S = -R \ln \frac{P_2}{P_1}$ $P_2 > P_1 \Rightarrow \Delta S < 0$

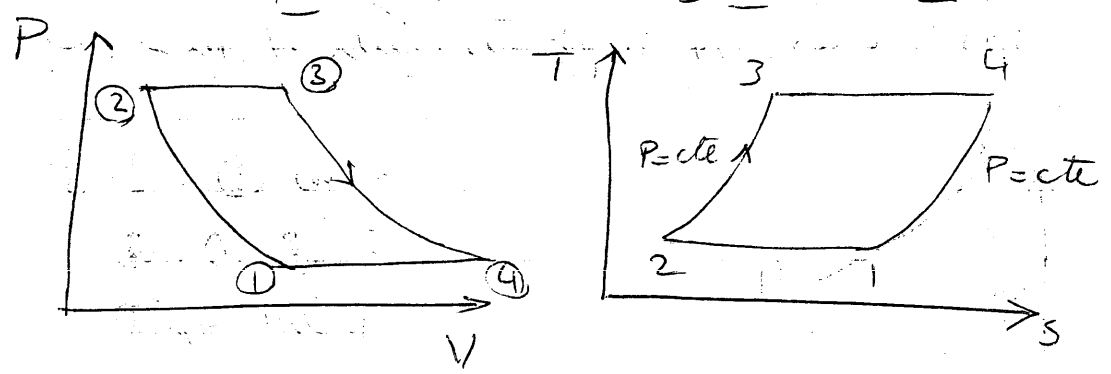


۴ تا ۳: $\Delta S > 0$

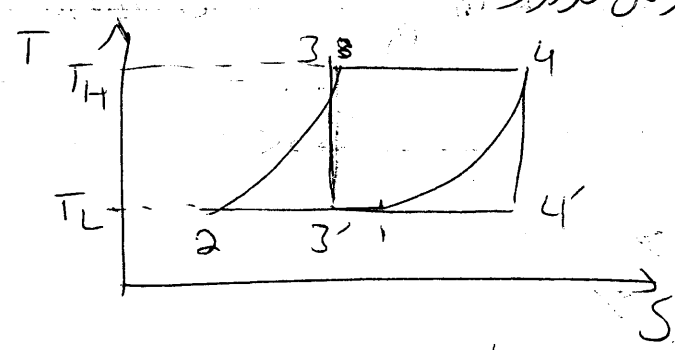
سیکل ارلیکون

شکل کامل مانند استرلینگ متفاوت
 تمام تجربیات و فرایندها مانند سیکل استرلینگ با این تفاوت
 که فرایندهای حجم ثابت و در استرلینگ با فرایندهای فشار ثابت
 در سیکل ارلیکون جایگزین شده

بنابرین در ارلیکون $2P, 2T$ داریم



(*) این سیکل به ماشین هردی (Herdie) و راندمان یکسان را به کار می
 نشان دهیم
 (چون استرلینگ و ارلیکون)
 از لحاظ صنعتی ارزش ندارند



در هر دو:

اگر بیای استرلینگ یا ارلیکون، کارنو بود
 سیکل کارنو 1 2 3 4

اگر در سیکل ارکتیون یا استرنیک مبدل وارار به شکل ایده آن کار کنند یعنی تمام
 گامال دفع شده از سیال در فرآیند ۴ تا ۱، توسط سیال فعال در فرآیند
 ۲ تا ۳، جذب شود و همین طور از رفت و برگشت ^(انتقال ندارد) در مبدل وارار میروند ^(اصطلاح)
 کنیم در این صورت مساحت ۱۴۴' با مساحت ۲۳۳' برابر بود
 و در ریتیم مساحت ۱۲۳۴ با مساحت ۳۴۴' که کار ضایع سیکل کارنو
 است برابر خواهد بود و راندمان سیکل ارکتیون و استرنیک به کارنو
 نزدیک می شود (چون مساحت ~~۲۳۳~~ با ~~۳۴۴~~ برابر می شود)
 ۱۲۳۴ ۳'۳۴۴'

توضیح:

(*) اگر در سیکل برایتون فرآیندهای ایزو ترم و تراکم چند مرحله ای
 صورت بگیرد فرآیندهای تراکم و ایزو ترم به حالت ایزو ترم نزدیک شده
 بنا بر این در سیکل برایتون با تراکم و ایزو ترم چند مرحله ای ۲P و ۲T
 خواهد بود. اولاً: با چند مرحله ای ساختن کمپرسور و توربین
 سیکل برایتون تبدیل به سیکل ارکتیون خواهد شد.
 ثانیاً: چند مرحله ای ساختن کمپرسور و توربین که سبب نزدیک شدن
 سیکل برایتون به ارکتیون می شود باعث می شود راندمان سیکل برایتون
 به راندمان سیکل کارنو نزدیک شود که این مسئله افزایش راندمان
 سیکل برایتون را به همراه دارد.

روابط ترمودینامیکی

$$G = H - TS$$

$$A = U - TS$$

$$du = Tds - pdv$$

$$dh = Tds + vdp$$

$$dg = Tds - vdp$$

$$dg = vdp - sdT$$

$$da = -pdv - sdT$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s = -\left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_v$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s = \left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_p$$

غیر قابل استفاده
چون ثابت ماندن

کاربرد در مثال نریم آمده

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T$$

غیر قابل استفاده نمی است
ولی قابل استفاده نمی شده

کاربرد در مثال
کلازیوس
کلازیوس

مثال

آب مایع اشباع در 25 در دلفد سینر ویستونی ولد دارد حال در
فشار ثابت فشار روی مایع را افزایش می دهیم کدامیک از زیرین ها
زیر در مورد آنتروپی صحیح است؟

۱. آنتروپی حالت ثانویه از اولیه بیشتر است

۲. کمتر است

۳. مساوی است

۴. بستگی به حجم و گرمی های دلفد محزون دارد

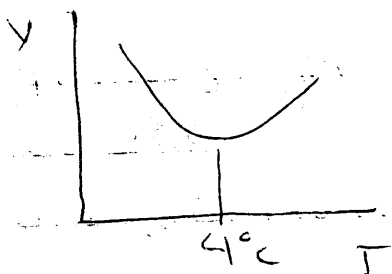
۱۲

۱۳

۱۴

۴۷

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$



$$T > 4^\circ\text{C} \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P > 0 \rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T < 0$$

یعنی با افزایش فشار، آنتروپی

کاهش می یابد.

یعنی اگر دمای آب از 4°C بیشتر باشد آنتروپی مایع متراکم از مایع اشباع کمتر است.

$$T < 4^\circ\text{C} \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P < 0 \rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T > 0$$

یعنی اگر دمای آب از 4°C کمتر باشد آنتروپی با افزایش فشار، افزایش

می یابد یعنی آنتروپی مایع متراکم از مایع اشباع بیشتر است.

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$$

$$\rightarrow \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V}$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{Q_{\text{گرمای نهان}}}{T \Delta V} = \frac{\Delta H}{T \Delta V}$$

تغییر فاز: برگشت پذیر: ←

$$\boxed{\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T \Delta V}}$$

معادله کلاپیرون:

از معادله کلاپیرون میتوان برای همه گسای نهان هر تغییر فازی میتوان استقراء کرد.

برای فواید تبخیر (کلازیوس) این کار را انجام داد (از معادله کلاپیرون):

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T (V^g - V^l)}$$

فصلیات کلایزویس :

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{vap}}{T(v^g - v^R)}$$

۱) حجم مایع در برابر حجم ویژه گاز کم است از v^g (مقایسه با v^g صرف نظر کرد)

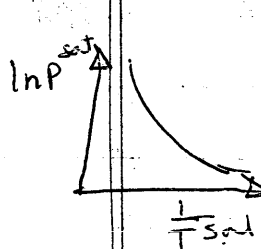
۲) فاز گاز را گاز ایده آل در نظر گرفت و برای v^g مقدار $\frac{RT}{P}$ را قرار داد.

$$\frac{\Delta H_{vap}}{T \frac{RT}{P}} \Rightarrow \boxed{\frac{dp}{p} = \frac{\Delta H_{vap}}{RT^2} dT}$$

معادله کلایزویس کلایزویس

$$\frac{d \ln p}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{\Delta H_{vap}}{R}$$

یعنی: شیب



یعنی اگر $\ln p^{sat}$ بر حسب $\frac{1}{T^{sat}}$ رسم کنیم شیب حتماً برابر است $-\frac{\Delta H_{vap}}{R}$

$$\int_{P_1}^{P_2} \frac{d \ln p}{p} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H_{vap}}{RT^2} dT$$

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{1}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H_{vap}}{T^2} dT$$

۳) فرض کرد در محدوده کوچک دمای T تغییر را ثابت و مستعدانه دما فرض کرد

معادله کلایزویس کلایزویس (فقط برای تغییر)

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta H_{vap}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

سوال ۷۹: T_1, T_2, P_1 و ΔH $P_2 = ?$

۴۸

$$h = h(T, P)$$

$$\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P = C_p, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{C_p}{T}$$

حفظ
نور

$$dh = C_p dT + [V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P] dP \quad (I)$$

$$u = u(T, P)$$

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

حفظ
نور

$$du = C_v dT + [T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P] dV$$

$$\rightarrow du = T ds - P dv$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial P}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T - P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

$$\rightarrow \left(\frac{\partial u}{\partial P}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$$

$$I \text{ مورد } \Rightarrow \left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T = V\left[1 - \frac{T}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right] = V[1 - \beta T]$$

حفظ
نور

$$\left(\frac{\partial u}{\partial P}\right)_T = -V\left[\frac{T}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + \frac{P}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T\right]$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial P}\right)_T = -V(\beta T - \kappa P)$$

حفظ
نور

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{C_p}{T} \rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\beta V$$

حفظ

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\frac{V}{T}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\beta V$$

این روابط تغییرات u و h بر حسب P در دمای ثابت را می دهد.

اگر سیال تراکم ناپذیر باشد: $B و K = 0$

$$\begin{aligned} \rightarrow \left(\frac{\partial u}{\partial P} \right)_T &= 0 \\ \left(\frac{\partial s}{\partial P} \right)_T &= 0 \\ \left(\frac{\partial h}{\partial P} \right)_T &= V \rightarrow \text{عجمه} \end{aligned}$$

در سیالات تراکم ناپذیر آنتروپی تابع فشار است و اثری در دایره تابع فشار نمی باشد ولی در گازهای ایده آل آنتروپی تابع فشار است اثری در دایره و آنتالپی تابع فشار نمی باشد (فقط تابع دماست).

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

$$\begin{cases} ds = \frac{C_p dT}{T} - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP \\ ds = \frac{C_v dT}{T} + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV \end{cases} \rightarrow \begin{cases} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \frac{C_p}{T} \\ \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \end{cases}$$

$$\Rightarrow \left[\frac{\partial \left(\frac{C_p}{T} \right)}{\partial P} \right]_T = - \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_P$$

$$\rightarrow \left[\frac{\partial C_p}{\partial P} \right]_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_P$$

فرض کنیم $(P+a)(V-b) = RT$ تغییرات C_p بافت چگونه است؟

$$V = \frac{RT}{P+a} + b$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{R}{P+a}, \quad \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_P = 0 \rightarrow \left(\frac{\partial C_p}{\partial P} \right)_T = 0$$

یعنی C_p این گاز تابعیت فشار ندارد.

۴۹

مثال: $P(V-b) = RT$

$$V = \frac{RT}{P} + b \rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{R}{P}, \quad \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_P = 0$$

$$\rightarrow \left(\frac{\partial C_p}{\partial P} \right)_T = 0$$

(در یک)

** اگر حجم مناسب را انتخاب کردیم C_p تابعی از فشار ندارد.

$$dS = \frac{C_v}{T} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV$$

$$\left[\frac{\partial \left(\frac{C_v}{T} \right)}{\partial V} \right]_T = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_V$$

$$\boxed{\left[\frac{\partial C_v}{\partial V} \right]_T = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_V}$$

$$\begin{cases} S = S(T, V) \\ dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV \\ \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{C_v}{T} \\ \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \end{cases}$$

مثال: $P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$ (واحد ها)

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{V-b} \rightarrow \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_V = 0$$

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial V} \right)_T = 0$$

بنابراین برای گاز ایده آل C_v تابع حجم نیست.

مثال: $(P+a)(V-b) = RT$

$$P = \frac{RT}{V-b} - a$$

** اگر P بر حسب T و V بود (در یک معادله حالت) C_v تابع حجم نیست.

توجه: در شرایط ایده آل C_p, C_v فقط تابع دماست.

$$ds = \frac{C_p dT}{T} - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp$$

$$ds = \frac{C_v}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dv$$

ds از دو رابطه یکسان است
 باید دوطرف را مساوی قرار دهیم
 و dT را بدست آوریم :

$$\left(\frac{C_p - C_v}{T} \right) dT = \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dv$$

$$dT = \frac{T}{C_p - C_v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp + \frac{T}{C_p - C_v} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dv$$

رابطه دما

$$F(P, V, T) = 0$$

$$T = F_1(V, P)$$

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_v dp + \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV$$

$$\begin{cases} \frac{T}{C_p - C_v} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_v \\ \frac{T}{C_p - C_v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_v \end{cases}$$

هر دو یک
هستند

قانون زنجیره ای :

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_v \left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T = -1$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_v = - \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_p \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T$$

حفظ شود

از معادله I →

$$C_p - C_v = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$$

از معادله II →

$$C_p - C_v = -T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p^2 \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T$$

از معادله I →

$$\beta = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$$

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

از معادله II →

$$C_p - C_v = -T (\beta^2 v^2) \left(\frac{-1}{k v} \right)$$

حفظ شود

$$C_p - C_v = \frac{\beta^2 T v}{k}$$

۵۰

② از رابطه یابیجه شود که $C_p > C_v$ (بخش اول است).

③ در صورتی که $C_p = C_v$ (دقیقاً برابر است).

@ $0^\circ K$ $C_p = C_v$

④ برای آب در $4^\circ C$: $C_p = C_v$ ($\beta = 0$)

⑤ برای سیالات تراکم ناپذیر (یعنی از رفع ایهام) : $C_p = C_v$

⑥ برای مایعات و جامدات (β^2 و α کوچک است) : $C_p \approx C_v$ (تقریباً مساوی است).

⑦ برای گاز ایده آل $PV = RT$

$$C_p - C_v = \frac{TV\alpha}{T^2} = \frac{PV}{T} = R$$

برای گازهای ایده آل $C_p - C_v = R$

$$P = \frac{RT}{v-b}, \quad v = \frac{RT}{P} + b \quad \leftarrow P(v-b) = RT \quad ⑧$$

راه دیگر: می توانیم از فرمول

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = -\frac{RT}{(v-b)^2}$$

$$C_p - C_v = \frac{\beta^2 TV}{\kappa}$$

$$\beta = \frac{1}{v} \left(\frac{R}{P}\right) \rightarrow \beta = \frac{R}{Pv}$$

$$\kappa = -\frac{1}{v} \left(-\frac{RT}{P^2}\right)$$

$$\rightarrow C_p - C_v = R$$

$$C_p - C_v = -T \frac{R^2}{P^2} \left(\frac{-RT}{(v-b)^2}\right) = \frac{R^3 T^2}{[P(v-b)]^2} = \frac{R^3 T^2}{R^2 T^2} = R$$

$$\boxed{C_p - C_v = R}$$

$$P = \frac{RT}{v-b} - a, \quad v = \frac{RT}{P} + b \quad \leftarrow (P+a)(v-b) = RT \quad ⑨$$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P+a}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = -\frac{RT}{(v-b)^2}$$

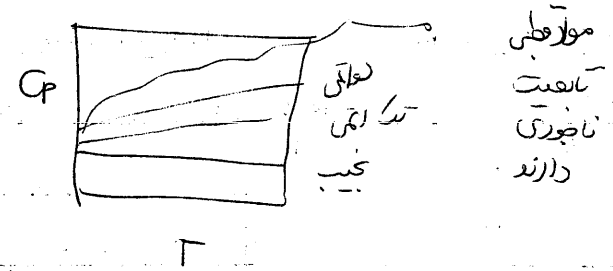
$$C_p - C_v = -T \left(\frac{R^2}{(P+a)^2}\right) \left(\frac{-RT}{(v-b)^2}\right) = \frac{R^3 T^2}{R^2 T^2} = R$$

$$\boxed{C_p - C_v = R}$$

$$\left. \begin{aligned} PV &= RT \\ R(V-b) &= RT \\ (P+a)V &= RT \\ (P+a)(V-b) &= RT \end{aligned} \right\} \rightarrow \left. \begin{aligned} C_p - C_v &= R \\ \left(\frac{\partial C_v}{\partial V} \right)_T &= 0 \\ \left(\frac{\partial C_p}{\partial P} \right)_T &= 0 \end{aligned} \right\} \begin{aligned} & \text{①} \\ & C_p \text{ و } C_v \\ & \text{فقط} \\ & \text{تابع دما} \\ & \text{است.} \end{aligned}$$

در تمام این گاز C_p تابع دما نیست و C_v تابع دما نیست و تصدیق آن ثابت است
 بنابراین مقدار ثابتی است (فقط تابع دماست) است.
 در δ معادله بالا:

اگر γ گاز بی‌اثر باشد $C_p = \frac{7}{2}R$ و $C_v = \frac{5}{2}R$ و $\gamma = 1.4$
 گازهای تک اتمی: $C_p = \frac{5}{2}R$ و $C_v = \frac{3}{2}R$ و $\gamma = 1.33$
 این مقادیر تقویم هستند.



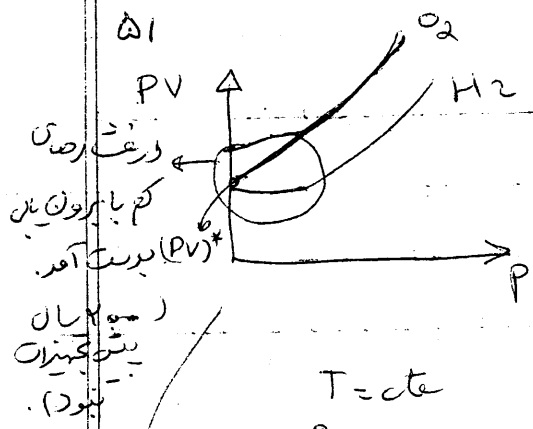
گازهای ایده آل و گازهای واقعی
 گازهای واقعی هستند که در آن نیروهای بین مولکولی بسیار کم بوده و حجم مولکول‌ها در مقایسه با
 حجم خود گاز قابل صرف نظر کردن باشد.
 در گاز ایده آل $Z = 1$

در $T \rightarrow 0$ (در واقع تفاوتی تغییر نمی‌دهند).
 در گاز ایده آل H, C_p, U, C_v تابعی تابعت دما دارند.
 $\alpha = \frac{V^{ideal} - V^{Real}}{V^{ideal}}$ حجم بین ماند
 در گاز ایده آل حجم بین ماند صاف است.

$$Z_1 = \frac{PV}{RT} = 1$$

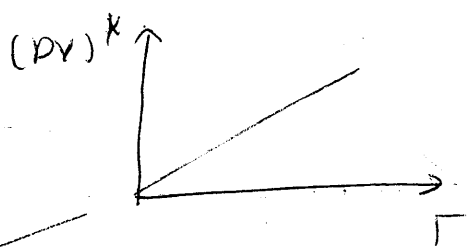
در گازهای واقعی $Z \neq 1$

* در موارد خاص: $V^{ideal} - V^{Real}$
 در مخلوطها: $V^{Real} - V^{ideal}$



$T = cte$

P	V



$(PV)^* = RT$

$PV = a + bp + cp^2 + \dots$

$\lim_{P \rightarrow 0} (PV)^* = \lim_{P \rightarrow 0} (PV) = a$

$PV = a \left[1 + \frac{b}{a}P + \frac{c}{a}P^2 + \frac{d}{a}P^3 + \dots \right]$

$(PV)^* = 22414$; دما و آب

$R = 8.314$

$R = 82.06 \frac{\text{cm}^3 \cdot \text{atm}}{\text{mol} \cdot \text{K}} = 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$

$(PV)^* = a$

$\lim_{P \rightarrow 0} (PV) = a$

$\lim_{P \rightarrow 0} (PV)^* = RT$

$a = RT$

$Z = \frac{PV}{RT} = 1 + B'p + C'p^2 + D'p^3 + \dots$

ب
ویرتال

ضریب ترمادیرایی بر حسب فشار

B' : ضریب هم‌ویژان : بخاطر هم‌کنش بین دو مولکول

هم $B'p$

Cp^2 : بخاطر هم‌کنش بین ۳ مولکول

* ضرایب هم‌ویژان تابع دما هستند.

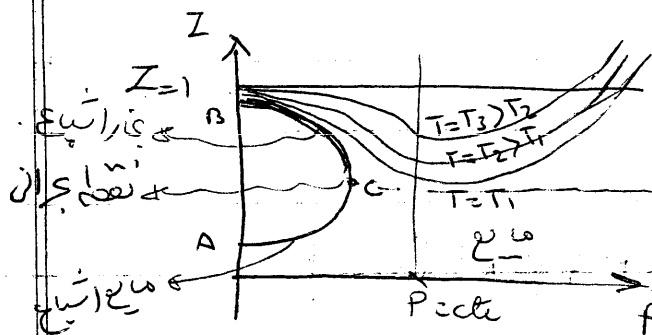
با ویریا ل را می‌توان نوشت :

$$Z = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \frac{D}{V^3} + \dots$$

ضما
شود

$$B' = \frac{B}{RT}$$

$$C' = \frac{C - B^2}{RT^2}$$



Z بر آن ها می‌توان هم داریم.
(در دماهای بالا و نقطه بحرانی (C)
سطح است.)

تبع:

$$P \rightarrow 0 \quad Z \rightarrow 1$$

①

ر. $P \rightarrow 0$ یعنی $V \rightarrow \infty$ یعنی فاصله مولکولها خیلی زیاد و حجم نیروهای بین مولکولها ناچیز و در توان از حجم مولکولها در بر حجم گاز صرف نظر کرد).

② در یک فشار ثابت هر قدر دما زیاد شود Z به سمت یک نزدیک می‌شود.

(با افزایش دما گاز منبسط شده، فاصله مولکولها زیاد شده و ...)

نیروی بین مولکولها کاهش می‌یابد و به سمت گاز نزدیک آن نزدیک می‌شود.

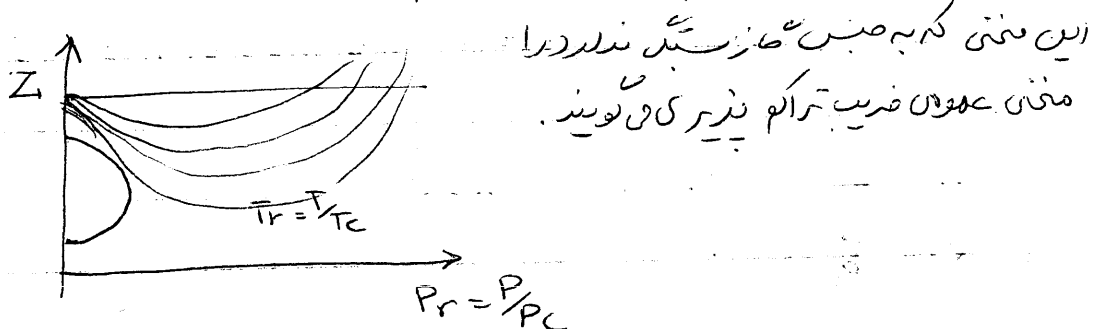
③ با افزایش فشار مولکولها یکدیگر

در یک دمای ثابت با افزایش فشار مولکولها به هم نزدیک می‌شوند نیروی های بین مولکولی افزایش می‌یابد و گاز از حالت ایده آل فاصله گرفته و از $Z=1$ دور می‌شود این مسئله تا یک فشار مشخص است اما اگر فشار زیاد شود و دما کم شود یا دما زیاد شود و فشار کم شود به هم نزدیک شده و یکدیگر را دفع کرده فاصله بین مولکولها زیاد

نیروی
و حاصله بین مولکول کم و گاز به گاز ایده آل و Z نزدیک می شود.
④ * بیشترین اعراض برای گازها از گاز ایده آل در نقطه جران اتفاق می افتد.

برای موارد مختلف شکل کف برای تمام گازهای Z_c متفاوت است.

⑤ اگر منی P و T برای تمام گازها رسم شود شکل کف نموداری است.
بنابر این به فکر یک منی شدند که Z موارد مختلف را نمایش دهد:
بنابر این Z را به P_r و T_r رسم کردند.



مثال : N_2 و $P_r = 1.2$ و $T_r = 2$ $Z_c = 0.23$ $Z_c = 0.23$ $Z_c = 0.23$
اصل حالت متناظر دمای واقعی: $Z_c = 0.23$
دمای واقعی

یعنی تمام موارد در T_r و P_r یک Z_c یک

از روی منی ضریب تراکم پذیری مشخص است که تمام در T_r و P_r یک ضریب تراکم پذیری
یک دارند این اصل را اصل حالت متناظر دمای واقعی می نامند.
طبق اصل حالت متناظر دمای واقعی ضریب تراکم پذیری در نقطه جران برای تمام
مواد یک و برابر ۰.۲۷ می باشد. (مقدار ثابت است).
این عدد فقط برای گازهای نجیب و کم قطبی نیمه خوبی دارد.

$$Z_c = 0.23 - 0.33$$

اصل حالت متناظر پارامتری: (ω, Pr, Tr)

پارامتر سوم در اصل حالت متناظر پارامتری ضریب بی مرکزیت Acentric Factor (ω) نام دارد که در ارتباط با فشار بخار هر نقطه تعریف می‌گردد.

$$\log P^{sat} = a' - \frac{b'}{T^{sat}}$$

a' و b' برای هر ماده مقدار ثابت و مشخص دارد

$$\log P_r^{sat} = a - \frac{b}{T_r^{sat}} \quad \text{اگر جای } P \text{ از } P_r \text{ و } T \text{ از } T_r \text{ استفاده کنیم:}$$

در نقطه بحرانی:

(نقطه بحرانی بالاترین دما و فشاری که بتواند بجا آید و مایع و بخار دارد)

$$T_r = \frac{T}{T_c} \rightarrow T_r = 1 \quad \text{نقطه بحرانی}$$

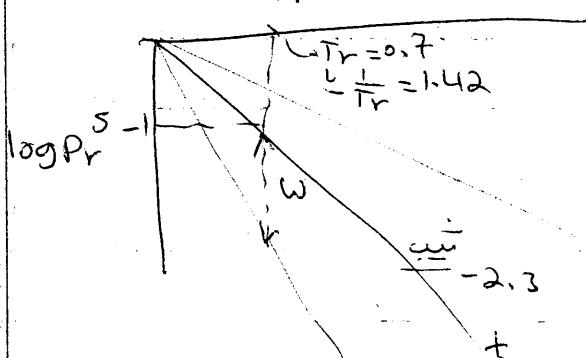
$$P_r = \frac{P}{P_c} \rightarrow P_r = 1$$

$$\rightarrow a = a - \frac{b}{1} \rightarrow \boxed{a = b}$$

$$\rightarrow \boxed{\log P_r^s = a \left(1 - \frac{1}{T_r^{sat}} \right)}$$

a برای تمام مواد با یک مقدار ثابت و رسم $\log P_r^s$ بر حسب $\frac{1}{T_r^s}$ رسم کند خطی

با شیب ثابت $-a$



اگر اصل حالت متناظر پارامتری

تعریف بود تمام موارد یک وضعیت

خط با شیب $-a$ داشته باشیم.

یعنی اصل حالت متناظر پارامتری

هم جوابگو نیست.

۵۳

این خط وقتی $Tr^S = 0.7$ و $\frac{1}{Tr^S} = 1.42$ از نقطه ای با $Pr^{sat} = -1$ و $\log Pr^{sat} = 0$ عبور می کند.

در محوره های ω و $\log Pr^{sat}$ منحنی داریم. یعنی خط از مبدأ عبور می کند.

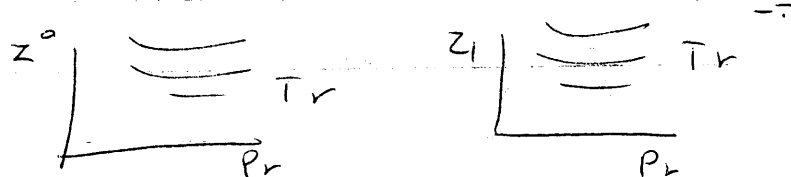
$$\omega = -1 - \log(Pr^{sat})_{Tr=0.7}$$

ω می تواند مثبت، منفی یا صفر باشد.

$$\omega = -1 - (-1) = 0$$

$$\boxed{\omega = 0}$$

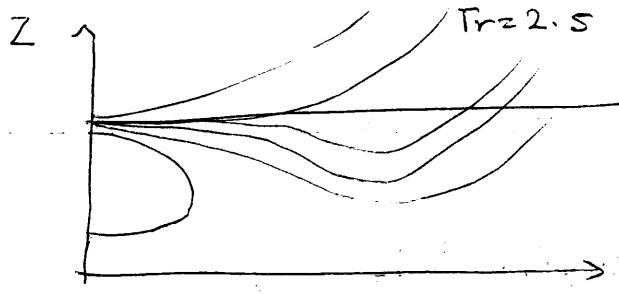
ضریب ω برای گاز خنثی صفر است. (اصل حالات مشابهی که بعداً برای رانندگی به کار می آید).
برای این موارد صادق است.

$$Z = Z^0 + \omega Z'$$


O_2	$Tr = 1.2$	N_2	$Tr = 1.2$
	$Pr = 1.2$		$Pr = 1.2$

بنابر رابطه $Z = Z^0 + \omega Z'$ رابطه ای بین Z^0 و Z' داریم. طبق این منحنی ها و رابطه پیشنهادی می توان نتیجه گرفت که تمام موارد در Tr و Pr و سایر ضرایب که در این قانون را اصل حالات متناظر به پارامتری می نامند. اصل حالات متناظر به پارامتری برای گازهای خنثی، موارد غیر قطبی و موارد با قطبیت کم صورت خوبی دارد.

اصل حالت متساوی‌پایا را می‌بینیم!



در نقطه از منحنی‌های ضریب تراکم پذیر
بزرگ‌ترین می‌کند.

$$\left. \begin{matrix} p \rightarrow 0 \\ v \rightarrow \infty \end{matrix} \right\} Z \rightarrow 1$$

در این حالت‌ها ضریب ضریب غیر قطبی این منحنی
متناسب است.

$$Z = 1 + B'p + C'p^2 + \dots$$

درشت ریاضی‌های گسسته خود منحنی از محاسبات استوار کنیم (چون منحنی‌ها رفتار خطی دارند)

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial p} \right) = B' + 2C'p + 3D'p^2 + \dots$$

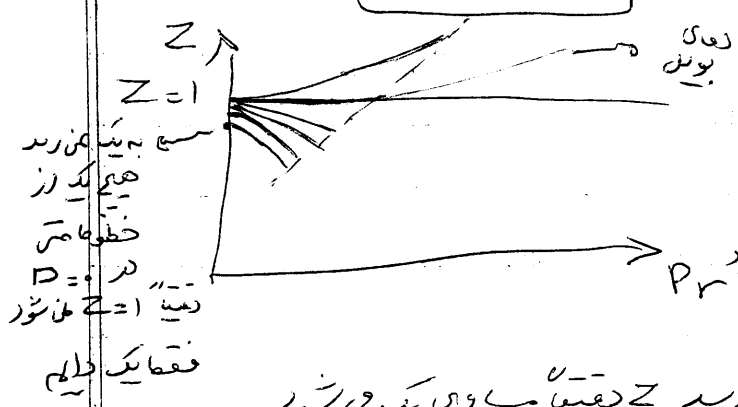
$$\left(\frac{\partial Z}{\partial p} \right)_{p \rightarrow 0} = B'$$

اگر فرض کنیم $Z=1$.

پس در خواص خطی (ماسی) با شیب B' از نقطه $(p=0, Z=1)$ بگذرد.
بنابراین

$$Z = 1 + B'p$$

در منطقه فشار پایین:



در این تمام خطوط هم در حالت متساوی‌پایا
پسین وقتی p به سمت صفر نزدیک می‌شود
 Z به سمت یک نزدیک می‌شود اما فقط

در یک دمای خاص وقتی p به سمت صفر رسد Z دقیقاً مساوی یک می‌شود
این دما را دمای بویلین می‌نامیم.

از منحنی ضریب تراکم پذیر در دماهای پایین مشخص است که وقتی p به سمت صفر میل می‌کند
 Z به سمت یک میل می‌کند اما برای یک دمای خاص منحنی‌ها ضریب تراکم پذیر
باشند صفر Z مساوی یک نزدیک می‌شود یا وقتی p به سمت صفر میل می‌کند Z دقیقاً مساوی یک می‌شود این دما را
دمای بویلین می‌نامیم.

۵۴

اگر بازی از منتهی معمول ضریب تراکم پذیری: $(T_r)_B = 2.5$ پیروی کند

$$\frac{T_B}{T_C} = 2.5$$

$$T_B = 2.5 T_C$$

اگر بازی از منتهی عموماً ضریب تراکم پذیری پیروی کند T_B برابر $2.5 T_C$ است

در دمای بویل $P=0$ ، Z دقیقاً برابر یک است.
 دمای بویل هوکاز تنها دمای است که در آن گاز رفتار ایده‌آل از خود نشان می‌دهد.
 دمای بویل تنها دمای است که در آن شیب منحنی ضریب تراکم پذیری حفظاً از یک است و در برابر منوخواه‌تر.

مفهوم دمای بویل $\rightarrow \left(\frac{\partial Z}{\partial P} \right)_P = 0$ فقط در دمای بویل است.

$$B' = 0$$

دمای بویل هوکاز تنها دمای است که در آن ضریب دوم ویریا برابر صفر است.
 (وقتی که به سمت صفر میل کند)

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial P} \right)_P = 0 \text{ تعریف دمای بویل: تنها دمای که}$$

حجم تقصای یا حجم پس ماند: (جمع کاهیده)

$\alpha = \frac{\text{حجم گاز واقعی}}{\text{حجم گاز ایده‌آل}}$
 * برای دمای بویل در نقطه Z دقیقاً یک و صفر.
 * α به سمت منفرجه فقط در آن دمای بویل دقیقاً برابر یک است.

$$\alpha = \frac{RT}{P} - v^{\text{Real}}$$

* دمای بویل دمای که حجم پس ماند گازهای واقعی وقتی که به سمت صفر میل کند دقیقاً برابر صفر است.

$$Z = 1 + B'P \rightarrow \frac{PV}{RT} = 1 + B'P \rightarrow v = \frac{RT}{P} + RTB'$$

$$v^{\text{Real}} - v^{\text{ideal}} = RTB' \rightarrow B' = \frac{1}{RT} (v^{\text{Real}} - v^{\text{ideal}})$$

$$B = (v^{\text{Real}} - v^{\text{ideal}})$$

$$\alpha = v^{\text{ideal}} - v^{\text{Real}}$$

$$\alpha = \frac{RT}{P} - v^{\text{Real}}$$

$$P \rightarrow 0 \quad \alpha \neq 0$$

* اگر $P \rightarrow 0$ می‌کند برضای انتظام α صفری شود.

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

$$\alpha = \frac{RT}{P} (1 - Z) \rightarrow \alpha = -RT \left(\frac{\partial Z}{\partial P} \right)$$

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial P} \right)_{P \rightarrow 0} = \frac{Z - 1}{P - 0} \quad \boxed{\alpha = -RT \left(\frac{\partial Z}{\partial P} \right)}$$

در مناطق پایین $P \rightarrow 0$

$$\boxed{\alpha = -RT \left(\frac{\partial Z}{\partial P} \right)_{P \rightarrow 0}}$$

در فشارهای پایین $\left(\frac{\partial Z}{\partial P} \right)_{P \rightarrow 0}$ به سمت صفر نزدیک شده اما فقط در دمای بویل (است که $\alpha = 0$) بنابراین فقط در دمای بویل است که α باید صفر باشد. و در دمای منوکروئیک.

فقط در دمای بویل $\alpha = 0$

دمای بویل هر گاز از تنظاری است که در آن وقتی غشای سمت منفرد کند جمع پس ماند گازهای واقعی (برای گاز ایده‌آل P داده فرض می‌شود) مساوی صفر شود.

$$Z = 1 + B'P + C'P^2 + \dots \quad \text{اگر گاز از ایده‌آل}$$

α در فشارهای پایین $(P \rightarrow 0)$

$$\rightarrow \boxed{\alpha = -RTB'} \quad \text{یا} \quad \boxed{\alpha = -B}$$

برای گاز که از ایده‌آل $Z = 1 + B'P + C'P^2 + \dots$ پیروی کند حجم پس ماند گاز در فشار پایین برابر صفر می‌گردد و معنی می‌دهد است. اگر

$$Z = 1 + \frac{B}{V}$$

$$\boxed{\alpha = -RTB'} \quad \text{یا} \quad \boxed{\alpha = -B}$$

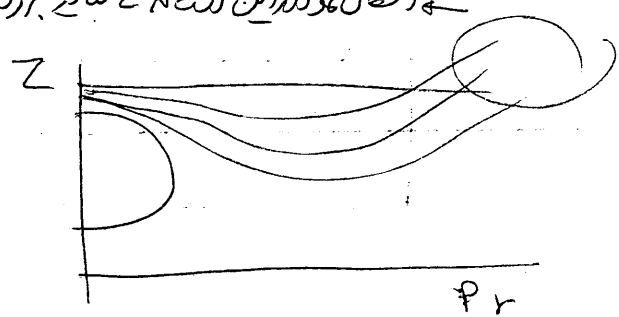
صفت و متن بدون α معلوم نیست چون

B ممکن است + یا منفی باشد.

$$v^{\text{Real}} = \frac{RT}{P} + \frac{RT}{P} B'P + RT C'P \rightarrow v^{\text{Real}} = \frac{RT}{P} + RT B' + RT C'P \quad \left. \begin{array}{l} \alpha = v^{\text{ideal}} - v^{\text{Real}} \\ = -RT(B' + C'P) \end{array} \right\}$$

۵۵

→ نشان بدهد این است که Z به بزرگتر از یک باشد



معادله حالت وان دروالس

واندروالس گفت باید حجم مولکول ها را هم در نظر بگیریم

→ برای تصحیح حجم مولکول ها

$$P(V-b) = RT \rightarrow \frac{PV}{RT} - \frac{Pb}{RT} = 1$$

$$Z = 1 + \frac{bP}{RT} \quad Z > 1 \quad \text{کارگزارانه تر}$$

بعد از چند سال گفت نیروهای بین مولکول را باید در نظر گرفت

$$\left(\left(P + \frac{a}{V^2} \right) (V-b) = RT \right) \quad \text{برای یک مول}$$

در معادله واندروالس P برای در نظر گرفتن حجم مولکول ها و $\frac{a}{V^2}$ برای تصحیح برهم کنش بین مولکول ها اضافه شده است

$$\left(\left(P + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V-nb) = nRT \right) \quad \text{برای } n \text{ مول}$$

$$\left(P + \frac{a}{V^2} \right) (V-b) = RT \quad \text{معادله قبل در یک مول و فقط حجم ویژه}$$

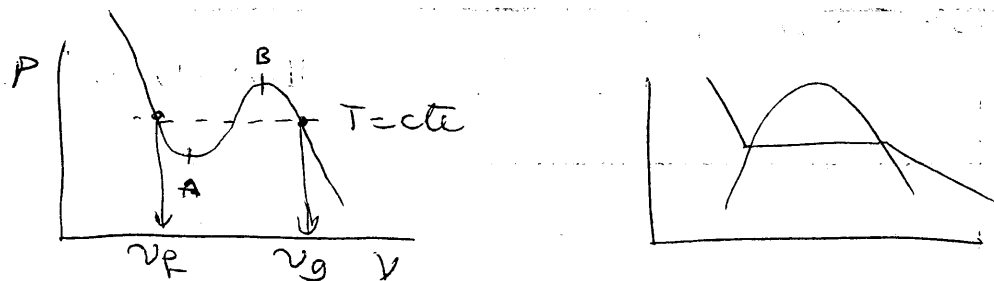
کارگزارانه تر

واندروالس و یا هم معادله در ۳

همه چیز ها را هم جمع ویژه بخار و مایع در حال تعادل را حساب می کند

به پاسخ دانه

بخار
غ قابل قبول
مایع اشباع



در فشار زیاد کرده حجم هم زیاد می شود پس ناصیه $B \rightarrow A$ ناصیه غیر واقعی است.

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$

در معادله واندر والس a و b را باید محاسبه کرد:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_C = 0 \rightarrow \frac{-RT_C}{(v_C-b)^2} + \frac{2a}{v_C^3} = 0 \quad \text{I}$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_C = 0 \rightarrow \frac{2RT_C}{(v_C-b)^3} - \frac{6a}{v_C^4} = 0 \quad \text{II}$$

شروط
بدست می آید

$$(P_C + \frac{a}{v_C^2})(v_C-b) = RT_C \quad \text{III}$$

$$\text{I, II} \rightarrow \begin{cases} a = \frac{27}{64} \frac{R^2 T_C^2}{P_C} \\ b = \frac{RT_C}{8P_C} \end{cases}$$

a و b دو معادله واندر والس

همواره اعداد مثبتی هستند

$$\text{I, III} \rightarrow \begin{cases} a = \frac{27}{64} \frac{R^2 T_C^2}{P_C} \\ b = \frac{v_C}{3} \end{cases}$$

* a و b فقط به جنس گاز بستگی دارد (a و b به دما و فشار هیچ گونه ارتباطی ندارند) یعنی برای هر گاز مشخص a و b اعداد ثابت و مشخصی هستند.

$$\rightarrow \frac{RT_C}{8P_C} = \frac{v_C}{3} \rightarrow \frac{P_C v_C}{RT_C} = \frac{3}{8}$$

$$Z_C = \frac{3}{8} = 0.37$$

۵۶

* معادله واندروالس ضریب تراکم پذیر را بیشتر از آنچه وجود دارد پیش بینی می کند.

برای هر معادله حالت ضریب تراکم پذیر در نقطه بحرانی برای تمام گازها مقدار ثابتی می باشد مثلاً برای گاز واندروالس $Z_c = 0.37$ برای ردلیش کووانگ ۰.۲۹ و برای ضریب منحنی طویل تراکم پذیری ۰.۲۷.

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad \text{رابطه کوانگ}$$

در واندروالس:

$$T < T_c \rightarrow \begin{array}{l} 3 \text{ تا جواب حقیقی} \\ V_1, V_2, V_3 \end{array}$$

$$T = T_c \rightarrow \begin{array}{l} 2 \text{ تا جواب حقیقی} \\ V_1 = V_2 = V_3 \end{array}$$

$$T > T_c \rightarrow \begin{array}{l} 1 \text{ تا جواب حقیقی} \end{array}$$

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

طریقین را در $\frac{V}{RT}$ ضرب کنیم:

$$Z = \frac{V}{V-b} - \frac{a}{RTV}$$

$$Z = \frac{1}{1-\frac{b}{V}} - \frac{a}{RTV} \quad \text{صورت و مخرج کدر را برابر تقسیم کنیم}$$

$$n = \frac{b}{V} < 1 \quad \text{طایفه یک مولکول گاز}$$

$$\frac{1}{1-n} = 1 + n + n^2 + \dots \quad \text{چون } n \text{ کوچک است.}$$

$$Z = 1 + \frac{b}{v} + \frac{b^2}{v^2} + \dots - \frac{a}{RTv}$$

معادله واندروالس

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

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

$$\rightarrow B = b - \frac{a}{RT} \quad \text{و} \quad B' = \frac{b}{RT} - \frac{a}{(RT)^2}$$

اگر گاز واندروالس را به شکل معادله یان-اسکات درج دوم B از رابطه $b - \frac{a}{RT}$ بدست آوریم:

برای بدست آوردن دمای بویل:

$$B = 0 \rightarrow b - \frac{a}{RT} = 0$$

$$\rightarrow T_B = \frac{a}{bR}$$

دمای بویل گازی که از معادله واندروالس پیروی نکند برابر $\frac{a}{bR}$ می باشد.

با جایگزینی a و b :

$$T_B = \frac{\frac{27}{64} \frac{R^2 T_c^2}{P_c}}{\frac{RT_c}{8P_c} \times R} = \frac{27 \times 8}{64} T_c$$

$$T_B = \frac{27}{8} T_c$$

دمای بویل گازی که از معادله واندروالس پیروی نکند

$$T_B = 3.375 T_c$$

معنی عدد ضریب تراکم پذیری.

توجه: $T_B = 2.5 T_c$
 $\leftarrow$ واندروالس $3.3 T_c$
 $\leftarrow$ ردلیش-کوانت $2.9 T_c$

ΔV

$$du = \delta Q - \delta W \quad \text{برای سیستم بسته}$$

$$\rightarrow du = Tds - pdv$$

$$dh = Tds + vdp$$

$$dg = vdp - sdT$$

$$da = -pdv - sdT$$

برای سیستم‌های باز روابط زیر اصلاح شود:

$$nu = F(n_1, n_2, n_3, \dots, n_s, n_v)$$

$$d(nu) = \left[\frac{\partial(nu)}{\partial(n_s)} \right]_{n_v, n_1, n_2, \dots} d(n_s) + \left[\frac{\partial(nu)}{\partial(n_v)} \right]_{n_1, n_2, \dots, n_s} d(n_v) + \left[\frac{\partial(nu)}{\partial n_i} \right]_{n_s, n_v, n_j \neq i} dn_i + \dots$$

$$\rightarrow d(nu) = \left[\frac{\partial(nu)}{\partial(n_s)} \right]_{n_v, n_1, n_2, \dots} d(n_s) + \left[\frac{\partial(nu)}{\partial(n_v)} \right]_{n_1, n_2, \dots, n_s} d(n_v) + \sum \left[\frac{\partial(nu)}{\partial n_i} \right]_{n_s, n_v, n_j \neq i} dn_i$$

$$d(nu) = Td(n_s) - pd(n_v) + \sum_{n_s, n_v, n_j \neq i} \left[\frac{\partial(nu)}{\partial n_i} \right]_{A_i} dn_i$$

$$d(nh) = Td(n_s) + (n_v)dp + \sum_{n_s, p, n_j \neq i} \left[\frac{\partial(nh)}{\partial n_i} \right]_{B_i} dn_i \quad I$$

$$nh = nu + P(nv)$$

$$A_i = B_i \quad \text{از آنجا که}$$

$$d(nh) = d(nu) + pd(n_v) + (n_v)dp$$

$$= Td(n_s) - \cancel{pd(n_v)} + \sum A_i dn_i + \cancel{pd(n_v)} + (n_v)dp$$

$$d(nh) = Td(n_s) + (n_v)dp + \sum A_i dn_i$$

$$d(nh) = Td(n_s) + (n_v)dp + \sum \left[\frac{\partial(nu)}{\partial n_i} \right]_{n_s, n_v, n_j \neq i} dn_i \quad II$$

$$I, II \Rightarrow \sum \left[\frac{\partial(nu)}{\partial n_i} \right]_{n_s, n_v, n_j \neq i} dn_i = \sum \left[\frac{\partial(nh)}{\partial n_i} \right]_{n_s, p, n_j \neq i} dn_i$$

$$d(n_g) = (n_v)dp - (n_s)dT + \sum_{i, T, p, n_j \neq i} \left[\frac{\partial(n_g)}{\partial n_i} \right] dn_i$$

$$d(n_a) = -pd(n_v) - (n_s)dT + \sum_{i, (n_v), T, n_j \neq i} \left[\frac{\partial(n_a)}{\partial n_i} \right] dn_i$$

$$g = h - TS$$

و این :

$$d(n_g) = d(n_h) - d(nTS)$$

$$d(n_h) - Td(n_s) - (n_s)dT$$

$$\rightarrow A_i = B_i = C_i = D_i$$

$$\left[\frac{\partial(n_h)}{\partial n_i} \right]_{n_s, n_v, n_j \neq i} = \left[\frac{\partial(n_h)}{\partial n_i} \right]_{p, n_s, n_j \neq i} = \left[\frac{\partial(n_g)}{\partial n_i} \right]_{T, n_s, n_j \neq i} = \left[\frac{\partial(n_a)}{\partial n_i} \right]_{T, n_v, n_j \neq i}$$

$$dg = vdp - s dT$$

$$\xrightarrow{T=cte} dg = vdp$$

$$\Delta G = \int v dp$$

$$\text{مثال : } \Delta G = v(\Delta p) = v(p_2 - p_1)$$

$$\text{بازو آید : } \Delta G = \int v dp = \int_1^2 \frac{RT}{p} dp = RT \ln \frac{p_2}{p_1}$$

$$\text{بازو واقع : } dg = v dp = \frac{ZRT}{p} dp = ZRT d \ln p$$

$$\Delta G = \int ZRT d \ln p = RT \int_{p_1}^{p_2} Z d \ln p$$

استدلالی شکل
لحاظ به دست در آورد
و

۵۸

$$dg = RT d \ln p \quad \text{ساده‌تر}$$

$$dg = ZRT d \ln p \quad \text{واقعی (استدال گازی شکل آ)}$$

هم‌آیند یا رابطه ترمودینامیک انرژی میسر است.

چون استدال گازی شکل است غوم معادله کا زایده در آن کسره است را انتخاب کردند
خوبه سیمه را تعویض کردند:

$$dg = RT d \ln f$$

$$\Delta g = RT \ln \frac{f_2}{f_1}$$

خوبه سیمه و لغزش دارد

$$dg = ZRT d \ln p = RT d \ln f$$

$$(Z-1)RT d \ln p = RT [d \ln f - d \ln p]$$

$$(Z-1) d \ln p = d \ln \frac{f}{p}$$

$$\Phi = \frac{f}{p}$$

$$\int (Z-1) d \ln p = \int d \ln \frac{f}{p}$$

$$\int_0^p (Z-1) \frac{dp}{p} = \int_0^{\ln \frac{f}{p}} d \ln \frac{f}{p}$$

$$\ln \frac{f}{p} = \int_0^p \left(\frac{Z-1}{p} \right) dp$$

$$f = p e^{\int_0^p \left(\frac{Z-1}{p} \right) dp}$$

$$\Phi = e^{\int_0^p \left(\frac{Z-1}{p} \right) dp}$$

$$\begin{array}{l} p \rightarrow 0 \\ f \rightarrow p \\ \Phi \rightarrow 1 \end{array}$$

گازی از معادله $P(V-b) = RT$ پیروی کند برای این گاز ضریب فوگاسیتیته برابر

است با :

$$1) \phi = e^{-\frac{bP}{RT}} \quad Z = 1 + \frac{bP}{RT}$$

2) $= e^{\frac{bP}{RT}}$

3) $= e^{+\frac{bP}{RT}}$ $\phi = e^{\int_0^P \left(\frac{bP}{RT}\right) dP}$

4) $= e^{-\frac{bP}{RT}}$

$\phi = e^{\frac{bP}{RT}}$

گازی از معادله $Z = 1 + B'P$ پیروی کند برای این گاز فوگاسیتیته برابر است با:

1) $P e^{-B'P}$ 2) $P e^{+B'P}$ 3) $P e^{\frac{B'P}{RT}}$ 4) $P e^{-\frac{B'P}{RT}}$

$$P = P e^{\int_0^P \frac{B'P}{P} dP}$$

$$P = P e^{B'P}$$

در این گونه روابط P یا ϕ متناوب یا برابر e که توان بایستی هدر باشد

$P \rightarrow \infty$ ③	و	$P \rightarrow 0$ ④
$\phi \rightarrow \infty$		$\phi \rightarrow 1$

با اعمال این معادله جواب بدون حل بدست می آید.

و برپورید

گتیر سوری یک گاز واقعی را حل کنید فرایند اینوترم در دمای 120°C از فشار 0.1 MPa تا 2 MPa متراکم و کند اگر ضریب فوگاسیتیته در ورود و خروج به ترتیب

0.7 و 0.9 باشد کار مصرفی کمپرسور بر حسب $\frac{\text{kJ}}{\text{kmol}}$ برابر است با :

- 3300 (4 10600 (3 9600 (2 8600 (1

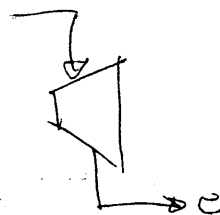
۵۹

$$Q + h_i = h_e + W$$

$$W = h_i - h_e + T(s_e - s_i)$$

$$W = g_i - g_e$$

$$W = RT \ln \frac{P_i}{P_e}$$



در فرآیند اینوترمال بیست و واقعی
(کمپرسور) و ...

$$W = RT \ln \frac{\Phi_i \times P_i^{0.1}}{\Phi_e \cdot P_e^{0.9}} = 10600$$

8.314 } 120+273

فوق بیست و کاری از رابطه $P = P + \alpha P^2$ داده می شود برای این صورت ضریب

تراکم پذیری Z برابر است با :

$$Z = 1 - \frac{\alpha P}{1 + \alpha P} \quad (2)$$

$$Z = 1 + \frac{\alpha P}{1 + \alpha P} \quad (1)$$

$$Z = 1 + \frac{1 + \alpha P}{\alpha P} \quad (4)$$

$$Z = 1 - \frac{2\alpha P}{1 + \alpha P} \quad (3)$$

$$dG = V dp = RT d \ln P$$

$$\ln P = \ln (P + \alpha P^2)$$

$$V dp = RT \frac{1 + 2\alpha P}{P + \alpha P^2} dP$$

$$Z = \frac{PV}{RT} = \frac{1 + 2\alpha P}{1 + \alpha P} = \frac{1 + \alpha P + \alpha P}{1 + \alpha P} = 1 + \frac{\alpha P}{1 + \alpha P}$$

کار و رابطه فوق بیست و در T ثابت فرض می کنیم

پس

$$P = P e^{\int_0^P \left(\frac{Z-1}{P} \right) dP}$$

$$\ln \frac{P}{P} = \int_0^P \left(\frac{Z-1}{P} \right) dP \rightarrow \ln(1 + \alpha P) = \int_0^P \left(\frac{Z-1}{P} \right) dP$$

$$\frac{Z-1}{P} = \frac{\alpha}{1 + \alpha P} \rightarrow Z-1 = \frac{\alpha P}{1 + \alpha P} \rightarrow \boxed{Z = 1 + \frac{\alpha P}{1 + \alpha P}}$$

محلول‌ها

$$A \quad v_A = 1 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$B \quad v_B = 0.5 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

در یک فرایند 10 mol ماده A با 5 mol ماده B را برهم داریم (مثلاً در لایه)

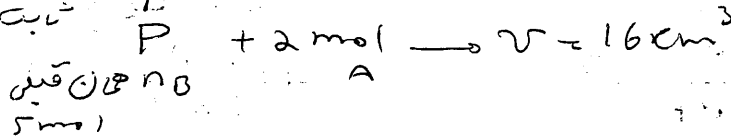
$$v = (10 \times 1) + (5 \times 0.5)$$

$$= 12.5 \text{ cm}^3$$

در اکثر موارد حجم واقعی این نیست.

فرض کنیم در حالت واقعی حجم محلول 13.5 cm^3 شده است.

در تعادل
ثابت



n_B همان قبل
(5 mol)

$$\frac{\Delta(\ln v)}{\Delta n_A} = \frac{2.5 \text{ cm}^3}{2 \text{ mol}} = 1.25 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

یعنی در محلول حجم ویژه خاص را ندارد.

یعنی در حلال محلول v_A و v_B اعتبار ندارد.

$$v = n_A v_A + n_B v_B$$

$$v = n_A (1.25) + n_B ()$$

حجم ویژه محلول

~~نمونه~~

$$\bar{v}_i = \left[\frac{\partial(\ln v)}{\partial n_i} \right]_{T, P, n_j \neq i}$$

حجم ویژه یا حجم پارتیشن

7.

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

M : مقدار خاصیت M به ازای یک مول از محلول.

M_i° : " " " " " " " " از جزء i به حالت خالص.

$\bar{M}_i$: " " " " " " " " برای یک مول از جزء i در داخل مخلوط.

$$\rightarrow \boxed{(nM) = \sum n_i \bar{M}_i} \quad \begin{array}{l} \text{رابطه اول} \\ \text{در مخلوط ها} \end{array}$$

که خاصیت M در محلول

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

مقدار خاصیت M در دافن
محلول برابر است متوسط خواص مول جزء در دافن محلول.

محاسبه خواص Partial:

(حتماً توانستید)

در محلول دافن:

$$\bar{M}_1 = \left[\frac{\partial (nM)}{\partial n_1} \right]_{T, P, n_2}$$

$$\bar{M}_1 = M + n \left(\frac{\partial M}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_2}$$

$$\left(\frac{\partial M}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_2} = \left(\frac{\partial M}{\partial x_1} \right) \left(\frac{\partial x_1}{\partial n_1} \right)$$

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{n_1}{n}$$

$$\frac{\partial x_1}{\partial n_1} = \frac{n - n_1}{n^2} = -\frac{n_2}{n^2}$$

$$\rightarrow \left(\frac{\partial M}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_2} = \left(\frac{\partial M}{\partial x_1} \right) \left(\frac{\partial x_1}{\partial n_1} \right) = -\frac{n_2}{n^2} \left(\frac{\partial M}{\partial x_1} \right)_{T, P, x_2}$$

$$\bar{M}_1 = M + n \left(\frac{\partial M}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_2} = M + n \left[\frac{n_2}{n} \left(\frac{\partial M}{\partial x_1} \right)_{T, P, x_2} \right]$$

$$\bar{M}_1 = M + x_2 \left(\frac{\partial M}{\partial x_1} \right)_{T, P, x_2}$$

$$\bar{M}_1 = M + (1 - x_1) \left(\frac{\partial M}{\partial x_1} \right)_{T, P, x_2}$$

$$x_1 + x_2 = 1$$

$$dx_1 = -dx_2$$

$$\bar{M}_1 = M - x_2$$

$$\left(\frac{\partial M}{\partial x_2} \right)_{T, P, x_1}$$

$$\bar{M}_1 = M - x_2 \left(\frac{\partial M}{\partial x_2} \right)_{T, P, x_2}$$

$$\bar{M}_2 = M - x_1 \left(\frac{\partial M}{\partial x_1} \right)_{T, P, x_2}$$

در یک محلول دوقوم در دما و فشار ثابت آنتالپی برابر است

$$H = n_1 + 2n_2 + 2n_1n_2$$

مطلوب است محاسبه $\bar{H}_1$ و $\bar{H}_2$ در $x_1 = 0.5$

$$H = n_1 + 2(1 - n_1) + 2x_1(1 - x_1)$$

$$H = x_1 + 2 - 2x_1 + 2x_1 - 2x_1^2$$

$$H = -2x_1^2 + x_1 + 2$$

$$\bar{H}_1 =$$

71

$$\bar{H}_1 = ((-2x_1^2) + x_1 + 2) + (1 - x_1)(1 - 4x_1)$$

$$\bar{H}_2 = (-2x_1^2 + x_1 + 2) - x_1(1 - 4x_1)$$

ساده کنید همیشه با $x_1 = 0.5$ را قرار دهید. چون در ساده کردن اشتباه کنیم.

$$\boxed{\bar{H}_1 = 1.5}$$

$$\begin{cases} \bar{H}_1 = -2x_1^2 + x_1 + 2 + 1 - 4x_1 - x_1 + 4x_1^2 \\ \bar{H}_2 = -2x_1^2 + x_1 + 2 - x_1 + 4x_1^2 \end{cases}$$

$$\bar{H}_1 = +2x_1^2 - 4x_1 + 3$$

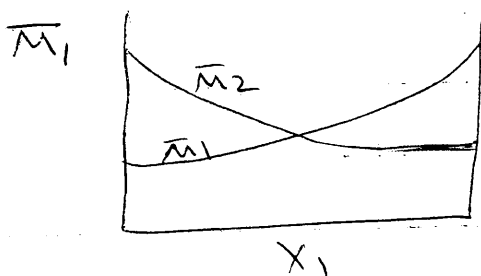
$$\bar{H}_2 = 2x_1^2 + 2$$

$$\frac{\partial \bar{H}_1}{\partial x_1} = 4x_1 - 4$$

$$\frac{\partial \bar{H}_2}{\partial x_1} = 4x_1$$

$$\frac{(\frac{\partial \bar{H}_1}{\partial x_1})}{(\frac{\partial \bar{H}_2}{\partial x_1})} = \frac{-4x_2}{4x_1} = -\frac{x_2}{x_1} \quad \text{همواره منفی است:}$$

$$\frac{(\frac{\partial \bar{M}_1}{\partial x_1})}{(\frac{\partial \bar{M}_2}{\partial x_1})} = -\frac{x_2}{x_1} < 0 \quad \text{همواره:}$$



یعنی همواره:

یعنی می توانست هر دو ~~صعودی~~ یا نزولی باشند (چون است یکدیگر را قطع نمیکنند).
شیب ها همواره برضای یکدیگر است.

مطلوبه های اینده آن: محلول های هستند که اجزاء تشکیل دهنده محلول تأثیری بر یکدیگر

ندارند یعنی هر جزء در محلول محلول مانند ماده خالص رفتار

می کند یعنی $\bar{M}_i = M_i$ (برای آنهایی که صادق نیست)

$\sum_{i=1}^n x_i = 1$

$$\bar{V}_1 = V_1$$

$$\bar{V}_2 = V_2$$

$$\Delta V_{\text{mixing}} = V_{\text{محلول}} - (V_{\text{اجزاء خالص}})$$

تغییر حجم در اثر اختلاط

$$\Delta V_{\text{mixing}} = V_{\text{محلول}} - (V_{\text{مخلوط ایده‌آل}})$$

$$\Delta V_{\text{mixing}} = \sum x_i \bar{V}_i - \sum x_i V_i$$

از رابطه اول

برای محلول ایده‌آل

$$\Delta V_{\text{mixing}} = \sum x_i (\bar{V}_i - V_i)$$

رابطه ای که همواره

برقرار است

$$\Delta V_{\text{mixing}} = 0 \quad \text{در محلول ایده‌آل}$$

$$V = x_1 \bar{V}_1 + x_2 \bar{V}_2$$

$$V = x_1 V_1 + x_2 V_2$$

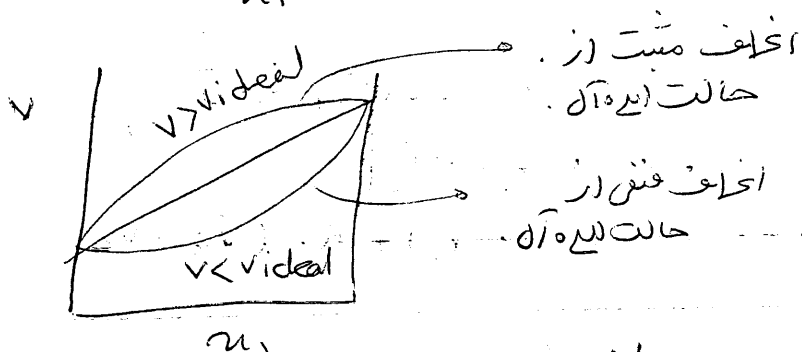
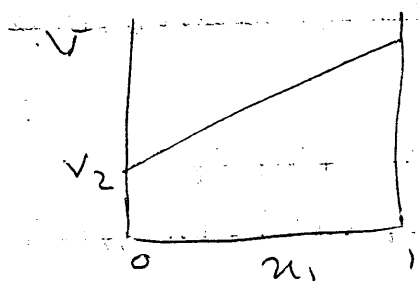
محلول ایده‌آل

$$V = x_1 V_1 + (1 - x_1) V_2$$

$$V = x_1 (V_1 - V_2) + V_2$$

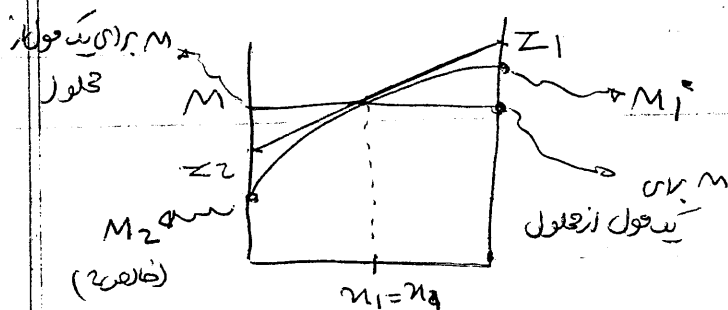
۷۲

اگر در یک محلول ایده آل، حجم محلول را به حسب n_1 رسم کنیم:
(با ثابت شدن بقیه اجزا یک دفعه)



$$V = x_1 + 2x_2 + x_1x_2$$

با مثبت
انحراف می گردد.



در n_1 و $\bar{M}_2$ و $\bar{M}_1 = P$

$$\left(\frac{\partial M}{\partial x_1} \right) = \frac{Z_1 - M}{1 - x_1}$$

رابطه خط افق

$$Z_1 = M + (1 - x_1) \left(\frac{\partial M}{\partial x_1} \right)$$

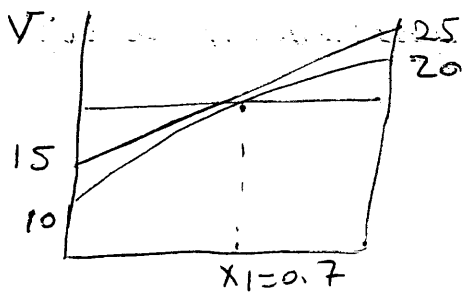
$$\bar{M}_1 = M + (1 - x_1) \left(\frac{\partial M}{\partial x_1} \right)_{T, P, x_2}$$

$$Z_1 = \bar{M}_1$$

$$Z_2 = \bar{M}_2$$

از نمودار (۱) می توانیم از روی منحنی بدست آوریم.
اگر بخواهیم از روی یک منحنی خواص پاشیدگی در x_1 بدست آوریم کافیست در $x = x_1$ عمود رسم کنیم عمود تقاطع عمود با منحنی عمودی $\bar{M}_1$ و $\bar{M}_2$ خواهد بود.

تغییر حجم در اثر افزودن در این نقطه برابر است
 محلول یخچال یخچالی با ممتی زیر داده شده است حجم محلول در $x_1 = 0.7$



$$V = x_1 \bar{V}_1 + x_2 \bar{V}_2$$

$$V = (0.7 \times 25) + (0.3 \times 15)$$

$$V = 17.5 + 4.5$$

$$\boxed{V = 22}$$

$$\Delta V_{\text{mixing}} = x_1 (\bar{V}_1 - V_1) + x_2 (\bar{V}_2 - V_2)$$

$$\Delta V_{\text{mixing}} = 0.7(5) + 0.3(5)$$

$$\boxed{\Delta V_{\text{mixing}} = 5}$$

۷۳

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

$$d(nM) = \sum n_i d\bar{M}_i + \sum \bar{M}_i dn_i \quad (1)$$

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

$$d(nM) = \left[\frac{\partial(nM)}{\partial T} \right]_{P, n_1, n_2, \dots} dT + \left[\frac{\partial(nM)}{\partial P} \right]_{T, n_1, n_2, \dots} dP + \sum \left[\frac{\partial(nM)}{\partial n_i} \right]_{T, P, n_j \neq i} dn_i$$

$$\rightarrow d(nM) = n \left[\frac{\partial M}{\partial T} \right]_{P, n} dT + n \left[\frac{\partial M}{\partial P} \right]_{T, n} dP + \sum \bar{M}_i dn_i \quad (2)$$

$$(1) = (2)$$

از تساوی بالا
حالا $\Rightarrow$ یک دو

$$n \left[\frac{\partial M}{\partial T} \right]_{P, n} dT + n \left[\frac{\partial M}{\partial P} \right]_{T, n} dP - \sum n_i d\bar{M}_i = 0$$

تقسیم بر n $\Rightarrow$

$$\left[\frac{\partial M}{\partial T} \right]_{P, n} dT + \left[\frac{\partial M}{\partial P} \right]_{T, n} dP - \sum x_i d\bar{M}_i = 0$$

رابطه گیبس دوم

در دما و فشار
ثابت

$$\sum x_i d\bar{M}_i = 0$$

هر موقع خواص پارشیال یک جزء را بدهند و خواص پارشیال جزء دیگر را نخواهند از این رابطه استفاده می کنیم.

x در یک محلول بعضی انرژی گیبس مول جزء ماده یک با رابطه

$$\bar{g}_1 = g_1^\circ + RT \ln x_1$$

دارد می شود انرژی گیبس مول جزء مواد دوم برابر است با:

$$1) g_1^\circ - RT \ln x_1$$

$$2) g_2^\circ + RT \ln x_2$$

$$3) g_2^\circ - RT \ln x_2$$

$$4) g_1^\circ - RT \ln x$$

$\bar{g}_1 = g_1^\circ + RT \ln x_1$ $\xrightarrow{x_1=1}$ $\bar{g}_1 = g_1^\circ$ انرژی گیبس ماده خالص ابطات T و P محلول.

$$x_1 [0 + RT]$$

$$x_1 \left[0 + RT \frac{dx_1}{x_1} \right] + x_2 d\bar{g}_2 = 0$$

$$RT dx_1 = -x_2 d\bar{g}_2 \quad \frac{x_1 + x_2 = 1}{dx_1 = -dx_2}$$

$$-RT \frac{dx_2}{x_2} = -d\bar{g}_2$$

$$RT \frac{dx_2}{x_2} = d\bar{g}_2$$

$$RT \ln x_2 + C = \bar{g}_2$$

$$x_2 = 1 \quad \bar{g}_2 = g_2^\circ = C$$

$$\bar{g}_2 = g_2^\circ + RT \ln x_2$$

۷۴

مسئله: مقدار آب در فشار 1 atm و دمای 30°C ، فوق‌العاده است
 کدامیک از اعداد زیر نزدیک است به آن؟

$$p^{\text{sat}} = 0.041 \text{ MPa}$$

$$T_c = 373^\circ\text{C}$$

$$P_c = 22.4 \text{ MPa}$$

$$V_c = 0.013 \text{ m}^3/\text{kg}$$

$$4 \text{ KPa} \quad (1)$$

$$40 \text{ kPa} \quad (2) \checkmark$$

$$400 \text{ kPa} \quad (3)$$

$$4000 \text{ kPa} \quad (4)$$

$$dG = v dp = RT d \ln f$$

$$\int_{p^{\text{sat}}}^P v dp = \int_{p^{\text{sat}}}^P RT d \ln f$$

$$v(P - p^{\text{sat}}) = RT \ln \frac{f}{f^{\text{sat}}}$$

$$f^{\text{sat}} = f^{\text{sat}} \cdot e^{\left(\frac{(P - p^{\text{sat}})v}{RT}\right)}$$

v برای مایعات کوچک، T (بر حسب کلوین)، R (همانند v زیاده) است

$$P = f^{\text{sat}}$$

f^{sat} یا p^{sat} تقویت می‌زنیم.

$$P = f^{\text{sat}} = p^{\text{sat}}$$

نکته: $\exp\left(\frac{(P - p^{\text{sat}})v}{RT}\right)$ را ضریب پویندینگ گوئیم و در محاسبات و

مایعات برابر یک است.

* اگر مثال بالا را برای غلیظت باز هم همین طور است.

$$G = H - TS$$

$$\bar{G}_i = \bar{H}_i - T \bar{S}_i$$

* هر رابطه ای برای خواص ترمودینامیکی برقرار است برای Partial هم برقرار است.

$$\Phi = \frac{P}{P} \longrightarrow \hat{\Phi}_i = \frac{\hat{P}_i}{\chi_i P}$$

$$\begin{cases} P \rightarrow 0 \\ \Phi \rightarrow 1 \\ \hat{\Phi}_i \rightarrow 1 \end{cases} \longrightarrow \hat{P}_i = \chi_i P$$

$$dG = RT d \ln P \quad \rightsquigarrow \quad \text{این برای پارشیال هم برقرار است}$$

$$d\bar{G} = RT d \ln \hat{P}_i$$

$$\begin{aligned} \bar{G}_i &= \bar{G}_i - \bar{G}_i^{(1)} \quad \text{طبیعت ایده آل} \\ &= RT \ln \hat{P}_i - \underbrace{RT \ln \chi_i P}_{(RT \ln \chi_i + RT \ln P)} \end{aligned}$$

$$\boxed{\bar{G}_i - \bar{G}_i' = RT \ln \frac{\hat{P}_i}{\chi_i} - RT \ln P} \quad (1)$$

$$dG = RT d \ln P$$

$$d(nG) = RT d(n \ln P)$$

$$(nG) = (nG') = RT(n \ln P) - RT(n \ln P)$$

مثلاً نسبت به n_i : $\bar{G}_i = \left[\frac{\partial(nG)}{\partial n_i} \right]_{T, P, n_{j \neq i}}$ را قرار داریم.

۷۵

$$\bar{G}_i - \bar{G}_i' = RT \left[\frac{\partial(n \ln F)}{\partial n_i} \right]_{T, P, n_{j \neq i}} - RT \ln p \quad (2)$$

مقایسه ① و ② $\rightarrow \ln \frac{\hat{P}_i}{x_i} = \left[\frac{\partial(n \ln F)}{\partial n_i} \right]_{T, P, n_{j \neq i}}$

که به ما می‌گوید خصوصیات پارشیال نسبت به $\ln F$ خاصیت پارشیال است.

تفاوت دیگر این است که n_i دارد.

به همین دلیل $\bar{P}_i$ می‌باشد و هم $\hat{P}_i$.

برای خواص پارشیال تعریف می‌کردیم که عبارت به جرم عاره است. خصوصیات به جرم سیستم سگ ندارد $\hat{P}_i$ پارشیال نیست و محبوریم مقدار آنرا در خصوصیات کنیم.

$$\ln F = \sum n_i \ln \frac{\hat{P}_i}{x_i}$$

مثال: $F = x_1 + 2x_2 + 2x_1x_2$

خصوصیات جزو یک در $x_1 = 0.5$ حساب کنیم:

$$= x_1 + 2(1-x_1) + 2x_1(1-x_1)$$

$$F = -2x_1^2 + x_1 + 2$$

$$\rightarrow \ln F = \ln(-2x_1^2 + x_1 + 2)$$

$$\ln \frac{\hat{P}_1}{x_1} = \ln F + (1-x_1) \left(\frac{\partial \ln F}{\partial x_1} \right)_{T, P, x_2}$$

$$\ln \frac{\hat{P}_1}{x_1} = \ln(-2x^2 + 7x + 2) + (1-x) \left[\frac{1-4x}{-2x^2 + 7x + 2} \right]$$

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

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

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

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

Φ خاصیت یارشیال نیست ، $\ln \Phi$ خاصیت یارشیال

نکته: $\ln \Phi = \sum x_i \ln \hat{\Phi}_i$ اور

$$\sum x_i d \ln \hat{\Phi}_i = 0$$

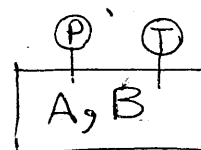
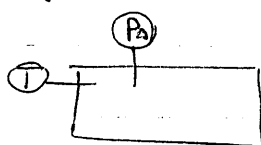
نتیجه
82

* فشار خاصیت یارشیال نمی باشد چون به جرم وابسته نیست

* مولهای ماده B در مخلوط برابر است با مولهای ماده A

درجه آزادی در هر دو صفت

و فشار P_A



دالون:

$$n_t = n_A + n_B$$

$$\frac{P V}{R T} = \frac{P_A V}{R T} + \frac{P_B V}{R T}$$

$$P = P_A + P_B$$

$$P_A = Y_A \cdot P_t$$

$$P_B = Y_B \cdot P$$

فشار هر یک فقط برای گازهای ایده آل از قانون دالتون بدست آمده است.
اگر ایده آل نباشد قابل محاسبه نیست.

قانون آمگات :

اگر مخلوط از A و B در فشار P و دمای T داشته باشیم حوض ماده A در داخل مخلوط مثل حوض ماده A خالص است در همان دما، در همان فشار.

$$n_t = n_A + n_B$$

$$\frac{PV}{RT} = \frac{PV_A}{RT} + \frac{PV_B}{RT}$$

$$V = V_A + V_B$$

$$Y_A = \frac{V_A}{V}$$

$$V_A = Y_A V$$

جمع برابری :
با تعریف قانون آمگات.

به تجربه ثابت شده حوض ترمودینامیک گازها در ایده آل قانون آمگات بهتر جواب می دهد بنابراین اکثر اوقات در دما و فشار داده شده.

$$\cancel{V_i} = Y_i V \quad \text{سه فقط برای گاز ایده آل}$$

در

$$\bar{V}_i dp = RT d \ln \hat{P}_i$$

برای فرم های دیگر از دید حلال :

$$V_i dp = RT d \ln P_i$$

برای فرم های دیگر از دید حلال :

$$\int_{P_i}^P (\bar{V}_i - V_i) dp = \int_{\ln x}^{\ln \frac{\hat{P}_i}{P_i}} RT d \ln \frac{\hat{P}_i}{P_i}$$

مهم

$$P \rightarrow 0 \rightarrow (P_i \rightarrow P_i) \rightarrow \ln \frac{X_i P}{P}$$

اگر محلول ایده آل باشد :

$$\int_0^P (\bar{v}_i - v_i) dp = \int_{\ln x_i}^{\ln \frac{\hat{P}_i}{P_i}} RT d \ln \frac{\hat{P}_i}{P_i}$$

~~محلول ایده آل~~

$$0 = RT \ln \frac{\hat{P}_i}{P_i \cdot x_i}$$

$$\rightarrow \boxed{\hat{P}_i = P_i x_i}$$

در یک محلول ایده آل فشار بخار سسته هر جزء در محلول با فشار بخار آن جزء در حالت ایده آل برابر است.

$$\boxed{\hat{P}_i = P_i^\circ x_i \gamma_i}$$

اما در حالت کلی :

γ_i : ضریب فعالیت

محلول ایده آل $\gamma_i = 1$

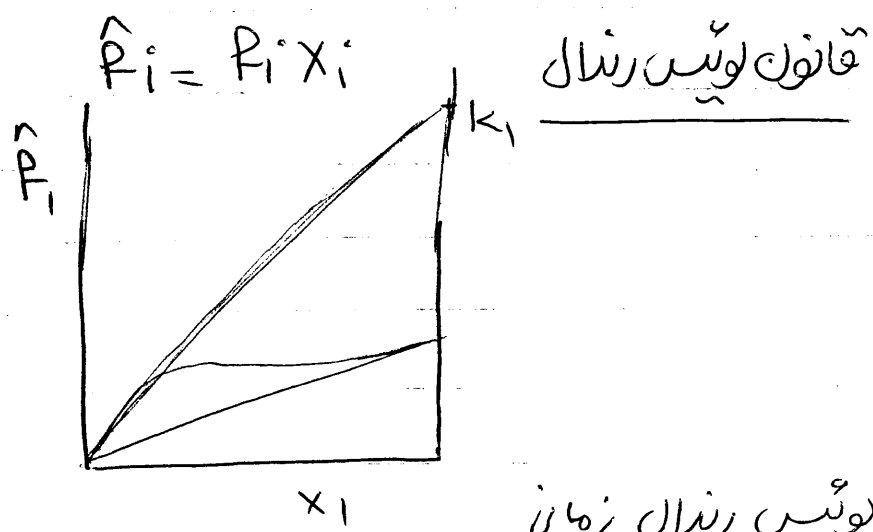
همچنین از یک مورد شیمی از حالت ایده آل دور می شویم (مانند ح ذرات)

$$\begin{cases} \text{محلول ایده آل} & \gamma_i = 1 \\ \text{اذراف مثبت} & \gamma_i > 1 \\ \text{منفی} & \gamma_i < 1 \end{cases}$$

$$\gamma_i = \frac{\hat{P}_i}{P_i x_i} = \frac{\hat{P}_i^{\text{Real}}}{\hat{P}_i^{\text{ideal}}}$$

نسبت فشار بخار یک جزء در محلول واقعی به فشار بخار سسته یک جزء در محلول ایده آل باشد

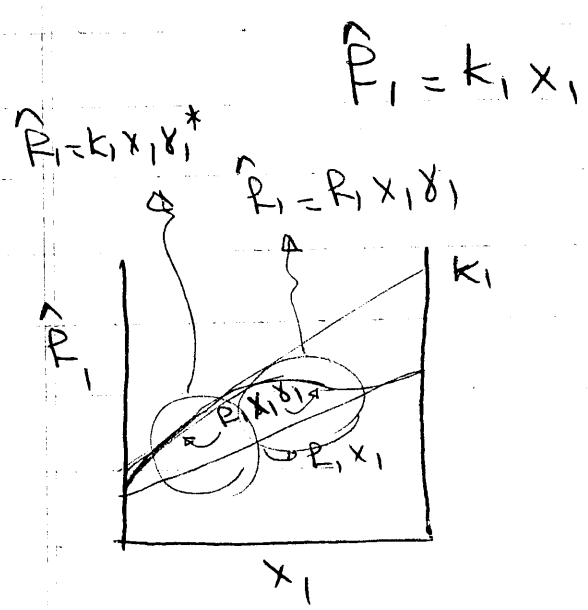
77



* از قانون لوئیس رهنال زمانی برای محاسبه خودکامی است. استفاده کنیم که محلول از آن جزء غلیظ باشد.

زمان از $\hat{P}_1 = P_1 X_1$ استفاده می‌کنیم که $X_1 \rightarrow$ می‌نماید.

هزری بجای استفاده از خودکامی از هزری بر مبنای استفاده کردو



k_1 : ضریب هزری

$X_1 \rightarrow$	$\hat{P}_1 = P_1 X_1$
$X_1 \rightarrow$	$\hat{P}_1 = k_1 X_1$

از این قانون هزری زمانی استفاده می‌کنیم که محلول از آن جزء رقیق باشد.

۱۵۶:

- (۱) گاما تئیداً تابع غلظت است.
- (۲) ثابت هنری به غلظت بستگی ندارد و تابع دما و فشار نمی باشد.
- (۳) روش بدست آوردن ثابت هنری:

$$K = \lim_{x_i \rightarrow 0} \frac{\hat{P}_i}{x_i}$$

مثال: $\hat{P}_1 = x_1 + 2x_1^2 + 3x_1^4$

$$K_1 = \lim_{x_1 \rightarrow 0} \frac{\hat{P}_1}{x_1} = 1$$

$\hat{P}_1 = k_1 x_1 \gamma_1^*$ و $\hat{P}_1 = P_1 x_1 \gamma_1$
در غلظت کم از

در یک خاصه از
بحر نوله غلیظ و رقیق نیز رابطه
استفاده می کنیم.
(به شکل صفر قبل و اولی شور)

$\hat{P}_1 = P_1 x_1 \gamma_1$	$\lim_{x_1 \rightarrow 1} \gamma_1 = 1$	$\lim_{x_1 \rightarrow 1} \ln \gamma_1 = 0$
$\hat{P}_1 = k_1 x_1 \gamma_1^*$	$\lim_{x_1 \rightarrow 0} \gamma_1^* = 1$	$\lim_{x_1 \rightarrow 0} \ln \gamma_1^* = 0$

71

فوتابیه یک جزء در جدول معوضه با رابطه
 $\hat{P}_1 = 2 + X_1 + X_1^2$
 داده میشود اگر خواهیم برای میانه فوتابیه جزء یک در داخل این
 جدول از قانون لوشین رندال استفاده کنیم چند درصد خطا
 خواهیم داشت.

$$x_1 = 0.5 \quad \hat{P}_1 = 2 + 0.5 + 0.25$$

$$\boxed{\hat{P}_1^{\text{Real}} = 2.75}$$

$$\hat{P}_1 = P_1 X_1$$

$$P_1 = 4 \times 0.5 \rightarrow \boxed{\hat{P}_1^{\text{LR}} = 2}$$

(x₁=1) ← P₁

$$\% \text{ خطا} = \frac{2.75 - 2}{2.75} \times 100$$

$$\hat{P}_1 = k_1 X_1 \rightarrow \ln \hat{P}_1 = \ln(k_1 X_1)$$

فرض کنیم:
 فوتابیه معوضه یک جزء از
 هنری بیرون دهند

تفاضل

$$X_1 \frac{k_1 dx_1}{k_1 X_1} + X_2 d \ln \hat{P}_2 = 0$$

$$dx_1 + X_2 d \ln \hat{P}_2 = 0 \rightarrow dx_1 = -X_2 d \ln \hat{P}_2$$

$$d \ln \hat{P}_2 = \frac{dx_2}{X_2}$$

$$\ln \hat{P}_2 = \ln X_2 + \ln C$$

$$\hat{P}_2 = C X_2$$

$$X_2 \rightarrow 1 \quad \hat{P}_2 = P_2 \rightarrow C = P_2$$

$$\Rightarrow \hat{P}_2 = P_2 X_2$$

یعنی اگر جزء اول در محلول دوجزئی از قانون هنری پیروی کند غوطه‌ایست.
 جزء دوم از قانون لووشیئر پیروی کند.

تغییر خواص ترمودینامیک در اثر اختلاط :

$$\Delta M_{\text{mixing}} = \sum X_i (\bar{M}_i - M_i)$$

$$\Delta M_{\text{mixing}} = M^{\text{Real sol}} - M^{\text{ideal}} =$$

$$= M^{\text{Real}} - (\sum X_i M_i)$$

$$\Delta M_{\text{mixing}} = M^{\text{Real}} - (\sum X_i M_i)$$

$$\Delta V_{\text{mixing}} = \sum X_i (\bar{V}_i - V_i)$$

در پیوسته

$$\frac{P \Delta V_{\text{mixing}}}{RT} = \sum \frac{P}{RT} X_i (\bar{V}_i - V_i)$$

$$dG = v dp - s dT + \sum \bar{G}_i dn_i$$

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, X}$$

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, X}$$

$$= \sum \frac{P X_i}{RT} \left[\frac{\partial (\bar{G}_i - G_i)}{\partial P} \right]_{T, X}$$

$$\boxed{\frac{P \Delta V_{\text{mixing}}}{RT} = \sum \frac{X_i}{RT} \left[\frac{\partial (\bar{G}_i - G_i)}{\partial \ln P} \right]_{T, X}}$$

79

$$\Delta G_{\text{mixing}} = \sum x_i (\bar{G}_i - G_i)$$

درجه کسین $\Rightarrow$

$$\frac{\Delta G_{\text{mixing}}}{RT} = \sum \frac{x_i}{R} (\bar{G}_i - G_i)$$

درجه کسین $\Rightarrow$

$$\frac{\Delta S_{\text{mixing}}}{R} = \sum \frac{x_i}{R} (\bar{S}_i - S_i)$$

$$dG = Vdp - SdT + \sum \bar{G}_i dn_i$$

$\Rightarrow$

$$S = - \left[\frac{\partial G}{\partial T} \right]_{P, x}$$

برای استفاده از این
فقط بر R تقسیم کردیم که
درجه کسین

$$\frac{\Delta S_{\text{mixing}}}{R} = \sum \frac{x_i}{R} (\bar{S}_i - S_i) = - \sum \frac{x_i}{R} \left[\frac{\partial (\bar{G}_i - G_i)}{\partial T} \right]_{P, x}$$

$$\frac{\Delta H_{\text{mixing}}}{RT} = \sum \frac{x_i}{RT} (\bar{H}_i - H_i)$$

* در تمام روابط براس $\bar{G}_i$ نوشتیم :

$$\left[\frac{\partial (\frac{G}{T})}{\partial T} \right]_{P, x} = - \frac{H}{T^2}$$

مفقا
رابطه کسین هولاهولتز

$$\frac{\Delta H_{\text{mixing}}}{RT} = \sum \frac{x_i}{RT} (\bar{H}_i - H_i) = - \sum \frac{x_i T}{R} \left[\frac{\partial (\frac{\bar{G}_i - G_i}{T})}{\partial T} \right]_{P, x}$$

$$\frac{P \Delta V_{\text{mixing}}}{RT} = \sum \frac{x_i}{RT} \left[\frac{\partial (\bar{G}_i - G_i)}{\partial \ln p} \right]_{T, x}$$

$$\frac{\Delta G_{\text{mixing}}}{RT} = \sum \frac{x_i}{RT} (\bar{G}_i - G_i)$$

$$\frac{\Delta S_{\text{mixing}}}{R} = - \sum \frac{x_i}{R} \left[\frac{\partial (\bar{G}_i - G_i)}{\partial T} \right]_{p, x}$$

$$\frac{\Delta H_{\text{mixing}}}{RT} = - \sum \frac{x_i T}{R} \left[\frac{\partial (\frac{\bar{G}_i - G_i}{T})}{\partial T} \right]_{p, x}$$

$$\bar{G}_i - G_i = RT \ln \frac{\hat{P}_i}{P_i} \quad \leftarrow \quad P = \bar{G}_i - G_i$$

$$\frac{\hat{P}_i}{P_i} = \hat{a}_i \quad \text{فعالیت جزئی}$$

$$\rightarrow \bar{G}_i - G_i = RT \ln \hat{a}_i$$

$$\frac{\hat{P}_i}{P_i} = \hat{a}_i \rightarrow \frac{P_i x_i \gamma_i}{P_i} = \hat{a}_i$$

$$\rightarrow \boxed{\hat{a}_i = \gamma_i x_i}$$

فعالیت

فشار

فعالیت

* برای این

activity به غلظت بستگی دارد.

V_a

اگر محلول ایده آل باشد: $\hat{a}_i = x_i$
 فعالیت هر جزء برابر ضریب مول است.

$$\Rightarrow \frac{P \Delta V_{mix}}{RT} = \sum \frac{x_i}{RT} \left[\frac{\partial (RT \ln \hat{a}_i)}{\partial \ln p} \right]_{T, x}$$

اگر محلول واقعی را بخواهیم به RT با RT در آوریم
 اصطلاحات محلول ایده آل:

$$\frac{\Delta G_{mix}}{RT} = \sum \frac{x_i}{RT} (RT \ln \hat{a}_i)$$

$$\boxed{\frac{\Delta G_{mixing}}{RT} = \sum x_i \ln \hat{a}_i} \quad \begin{array}{l} \text{محلول} \\ \text{واقعی} \end{array}$$

$$\boxed{\frac{\Delta G_{mixing}}{RT} = \sum x_i \ln x_i} \quad \begin{array}{l} \text{محلول} \\ \text{ایده آل واقعی} \end{array}$$

$$\boxed{\frac{\Delta S_{mixing}}{R} = - \sum x_i \ln x_i} \quad \text{ایده آل}$$

$$\frac{\Delta H_{mixing}}{RT} = 0$$

$$\text{در دمای ثابت} \quad \frac{P \Delta V_{mixing}}{RT} = 0 \rightarrow \frac{\Delta H_{mix.}}{RT} = 0$$

در محلول ایده آل :

$$\Delta H_{mix} = 0$$

$$\Delta V_{mixing} = 0$$

$$\Delta U_{mixing} = 0$$

$$\Delta C_{p,mix} = 0$$

$$\Delta C_{v,mix} = 0$$

$$\frac{\Delta G_{mix}}{RT} = \sum x_i \ln x_i \quad \xrightarrow{\text{اختلاف محلول های ایده آل } \Delta G \text{ همواره منفی است}}$$

$$\frac{\Delta S_{mixing}}{R} = - \sum x_i \ln x_i \quad \xrightarrow{\text{اختلاف فرآیند بازگشت نا ترم و } \Delta S_{mixing} \text{ افزایش دهنده}}$$

(*) در محلول های واقعی هم ΔS_{mixing} باز مثبت می باشد.

(*) ΔG_{mix} باز افزایش دهنده.

$$\frac{\Delta G_{mixing}}{RT} = \sum x_i \ln \hat{a}_i \quad \text{در محلول واقعی :}$$

$\hat{a}_i$ همواره کوچکتر از یک است. اگر $\hat{a}_i$ بزرگتر از یک شود در یک محلول نه محلول از حالت افتراغ پذیری خارج می شود یعنی یونگازی داریم.

VI

Excess Functions خواص فزونی

اختلاف بین مقدار خاصیت برای یک مخلوط واقعی و یک مخلوط ایده آل را خاصیت فزونی می‌گویند و با M^E نمایش می‌دهیم.

$$M^E = M - M^{\text{ideal}}$$

$$\Delta g_{\text{mixing}}^E = \Delta g_{\text{mixing}}^{\text{Real}} - \Delta g_{\text{mixing}}^{\text{ideal}}$$

$$\frac{\Delta g_{\text{mixing}}^E}{RT} = \frac{\sum x_i \ln \hat{a}_i}{RT} - \frac{\sum x_i \ln x_i}{RT}$$

به طور اختصاصی
فونکشن
درهم

$$\Delta g_{\text{mix}} = g^E$$

$$\frac{g^E}{RT} = \sum x_i \ln \frac{\hat{a}_i}{x_i}$$

$$\hat{a}_i = \gamma_i x_i$$

$$\frac{\hat{a}_i}{x_i} = \gamma_i$$

$$\frac{g^E}{RT} = \sum x_i \ln \gamma_i$$

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

$\ln \gamma_i$ خاصیت پیرشیل از $\frac{g^E}{RT}$ به دست می‌آید

$$\rightarrow \ln \gamma_i = \left[\frac{\partial (ng_{\text{RT}}^E)}{\partial n_i} \right]_{T, P, n_j \neq i}$$

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

تجربه
رابطه

در مخلوط دوقطبی و ۲ به شرطی که دو مولکول اول و دوم با هم اندازه باشند:

$$C = D = \dots = 0$$

$$\frac{g^E}{RT} = B x_1 x_2$$

$$D = E = \dots = 0$$

اگر

$$\frac{g^E}{RTx_1x_2} = B + C(x_1 - x_2)$$

معادله مارکولس :

بر حسب x_1 خطی است.

$$\frac{g^E}{RTx_1x_2}$$

$$\frac{g^E}{RT} = Bx_1x_2$$

نسبت به نسبت و روش بدست آوردن حفظ شود.

$$\ln \gamma_1 = \left[\frac{\partial \left(\frac{ng^E}{RT} \right)}{\partial n_1} \right]_{T, P, n_j \neq i}$$

$$x_1 = \frac{n_1}{n} \quad x_2 = \frac{n_2}{n}$$

$$\rightarrow \frac{ng^E}{RT} = B \frac{n_1n_2}{n}$$

$$\ln \gamma_1 = \left[\frac{\partial \left(B \frac{n_1n_2}{n} \right)}{\partial n_1} \right]_{T, P, n_2} = B n_2 \left[\frac{n - n_1}{n^2} \right] = B x_2^2$$

$$\gamma_1 = e^{Bx_2^2}$$

$$\ln \gamma_1 = Bx_2^2 \quad \text{و چون} \quad \frac{g^E}{RT} = Bx_1x_2 \quad \text{اگر} \quad \gamma_1 = e^{Bx_2^2}$$

$$\gamma_2 = e^{Bx_1^2}$$

$$\ln \gamma_2 = Bx_1^2$$

$$K_1 = \lim_{x_1 \rightarrow 0} \frac{\hat{P}_1}{x_1} = \frac{P_1 \gamma_1}{x_1} = \frac{P_1 x_1 e^{Bx_2^2}}{x_1} = P_1 e^B$$

$$\boxed{\begin{matrix} k_1 = P_1 e^B \\ k_2 = P_2 e^B \end{matrix}}$$

و چون

$$\frac{g^E}{RT} = Bx_1x_2$$

اگر

$$\rightarrow \boxed{\frac{k_1}{k_2} = \frac{P_1}{P_2}}$$

۷۲

تغادلات خاری :

کدامیک از جملات زیر در مورد انرژی گیبس آب 1°C - و یخ 1°C - در فشار 1atm صحیح می باشد :

۱) انرژی گیبس آب 1°C - از انرژی گیبس یخ 1°C - کمتر است

۲) بیشتر است

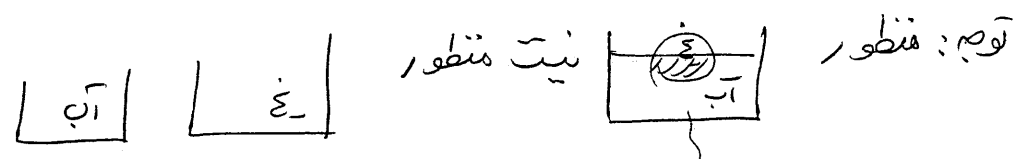
۳) مساوی

۴) نمی توان اظهار نظر کرد.

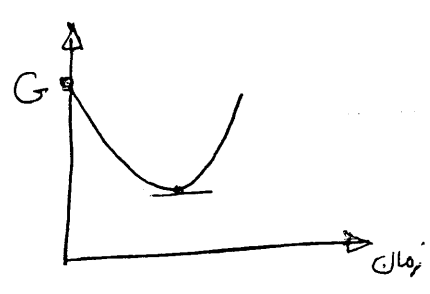
آب 1°C - ← یخ 1°C - → خود به خود است.
 یخ 1°C - ← آب 1°C - → خود به خود نیست احتیاج به گرمادر.

در فرآیندهای خود به خودی ، $\Delta G < 0$:

$$\Delta G < 0 \rightarrow G_{\text{یخ } 1^\circ\text{C}} - G_{\text{آب } 1^\circ\text{C}} < 0 \quad G_{\text{آب } 1^\circ\text{C}} > G_{\text{یخ } 1^\circ\text{C}}$$



تغادلات تغادل حقیقی برابری.

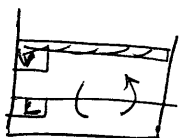


$\Delta G < 0$ فرآیند خود به خودی
 $\Delta G = 0$ تغادل
 $\Delta G > 0$ فرآیند نمی تواند خود به خود باشد.

یک سیستم زمان به تغادل می رسد که اگر سیستم را با محیط خود عایق کنیم هیچ گونه تغییری برای انجام نمی پذیرد.

یک سیستم زمان به تعادل می رسد که انرژی گسیب سیستم در دما و فشار ثابت به حداقل
برسد یعنی $dG_{T,P} = 0$

وقتی به تعادل در سطح ~~بعضی~~ تعداد مول های که از یک فاز وارد فاز دیگر می شود برابر است
با تعداد مول های که به آن می گردد. $dn_i^L = -dn_i^V$



در دما و فشار ثابت

$$dG^L = V^L dp - S^L dT + \sum M_i^L dn_i^L$$

$$dG^V = V^V dp - S^V dT + \sum M_i^V dn_i^V$$

$$dG = \sum (M_i^V dn_i^V + M_i^L dn_i^L)$$

در تعادل $dG = 0$ و $dn_i^L = -dn_i^V$

$$\rightarrow 0 = \sum (M_i^V - M_i^L) dn_i^V$$

$$\rightarrow \boxed{M_i^V = M_i^L}$$

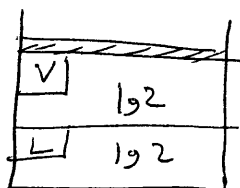
$$RT \ln \hat{P}_i^V = RT \ln \hat{P}_i^L$$

$$\boxed{\hat{P}_i^L = \hat{P}_i^V}$$

شرط برقراری تعادل این است که غوطه های هر دو فاز ضایع برابر غوطه های هر دو فاز بخار باشد.

$$\rightarrow \boxed{\hat{a}_i^L = \hat{a}_i^V} \leftarrow \begin{array}{l} \text{اگر به } P \text{ ضایع زد} \\ \text{شرایط برقرار} \\ \text{نقیه کنیم} \end{array}$$

V, P



تعداد بخار، مایع در یک محلول معین

$$\hat{F}_1^L = \hat{F}_1^V \quad \text{شرط تعادل}$$

$$\Phi = \frac{P}{P} \frac{\text{پس از غولس}}{\text{بارش و هم}} \quad \hat{\Phi}_i^V = \frac{\hat{F}_i^V}{y_i P}$$

$$\rightarrow \hat{F}_1^L = \hat{F}_1^V \quad , \quad \hat{F}_2^L = \hat{F}_2^V$$

$$\begin{cases} x_1 F_1 \delta_1 = y_1 \hat{\Phi}_1^V P \\ x_2 F_2 \delta_2 = y_2 \hat{\Phi}_2^V P \end{cases}$$

همان به تمام مکتب فوق شکل است. بنابراین رئولیت فرضیات ساده کشنده ای به شکل

زیر در نظر گرفت: (فرضیه ها)

$$\hat{\Phi}_1^V = \hat{\Phi}_2^V = 1$$

(۱) فاز بخار را غازی ایده آل در نظر گرفت

$$\delta_1 = \delta_2 = 1 \quad \Phi_1 = \Phi_2 = 1$$

(۲) مایع را

و این الوده در بسیاری موارد به یک نزدیک است

شماره بیشترین اخلال و بوی به این فرض است.

مثال: در محلول های بایئوئید هیدروکربن اخلال زیاد است.

$$F_1 = F_1^{sat} = P_1^{sat}$$

$$F_2 = F_2^{sat} = P_2^{sat}$$

در (۳) فرض کرد:

$$\Rightarrow \begin{cases} x_1 P_1^{sat} = y_1 P \\ x_2 P_2^{sat} = y_2 P \end{cases}$$

بنابرین اگر چند جزء مایع از قانون راولت و دو گاز قانون دیلتون پیروی کنند معادله راولت

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

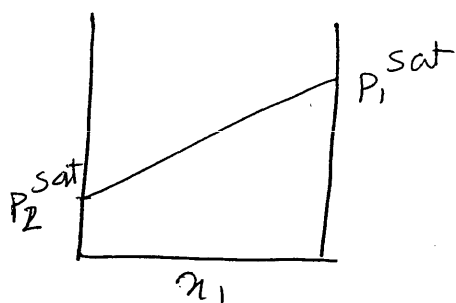
$$P = x_1 P_1^{sat} + (1 - x_1) P_2^{sat}$$

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

نگویم کنیم: (بر اساس قانون راولت).

خطی راستی بدست می آید که وقتی $x_1 = 1$ به P_1^{sat}

P_2^{sat} به $x_1 = 0$

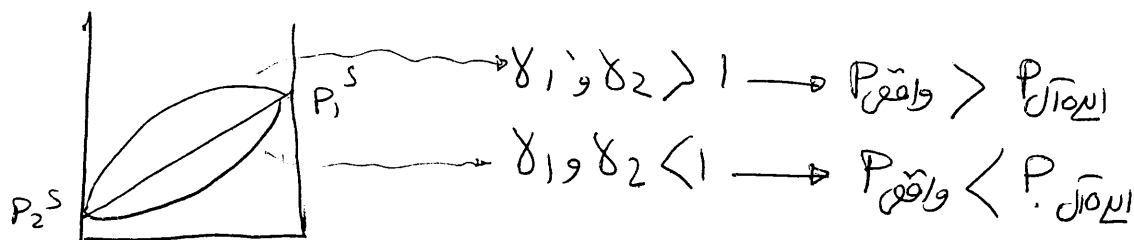


از این معادله بدین خط می توان استفاده کرد بنابرین:

$$\begin{cases} y_1 P = x_1 P_1^{sat} \gamma_1 \\ y_2 P = x_2 P_2^{sat} \gamma_2 \end{cases} \quad \text{اول } \phi = 1 \text{ قابل قبول است.}$$

$$P = x_1 P_1^{sat} \gamma_1 + x_2 P_2^{sat} \gamma_2$$

یعنی اگر $\gamma_1 \gamma_2 > 1$ یعنی اثراف + از حالت ایده آل آن ها:



۷۴

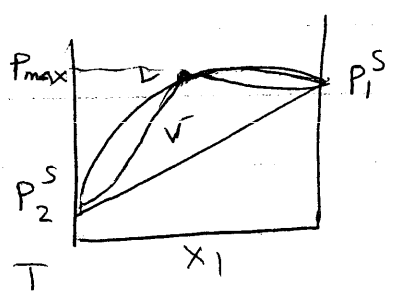
فشار در سطح پایین گیر



فشار خارج = فشار سطح پایین + $\rho g h$ بنابراین:

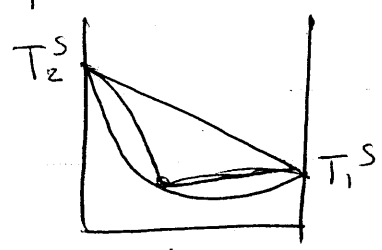
تفاوت:

در مواردی این تفاوت فشار L و V به قدری شدید است
ممنی خارج می آید، بالاتر رود و از حالت لایه آن خارج دارد در مواردی این اختلاف
به قدری شدید است که ممنی بیرون می آید نقطه هرگز را قطع نکند.



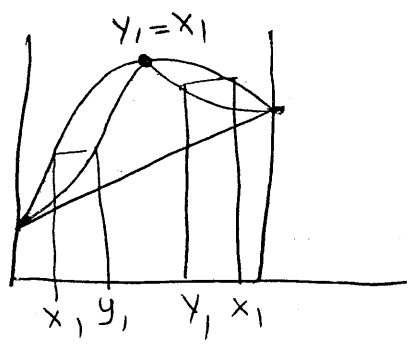
آزوتوپ Max فشار

* اگر محاسب X_2 رسم کنیم اختلاف
باز هم + است و شیب عوض میشود.



آزوتوپ Min

نکته: * هر قدر فشاری راه ای بیشتر باشد زودتر است (زودتر است)

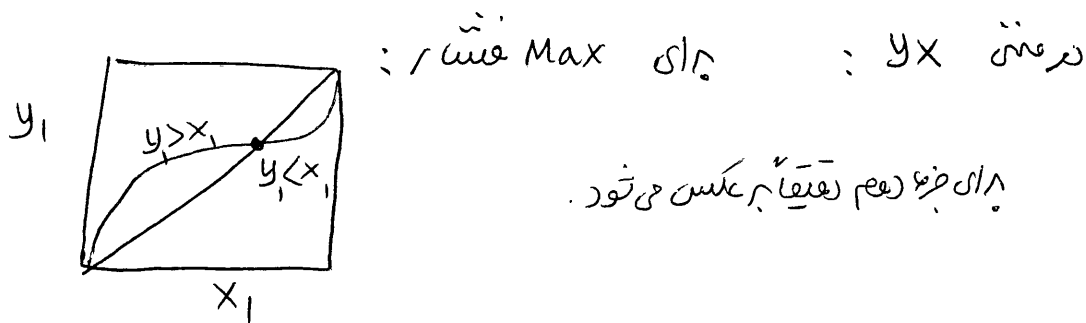


* در نقطه آزوتوپ: $X_1 = Y_1$

x_1	y_1
0.3	0.31
0.35	0.42
0.45	0.5
0.58	0.57
0.6	0.51

$y_1 > x_1$ (از نوع max فشار دارد)
 $y_1 < x_1$ (از نوع min فشار دارد)

چون ابتدا $y_1 > x_1$ و سپس $y_1 < x_1$



$$\begin{cases} y_1 P = x_1 \gamma_1 P_1^{sat} \\ y_2 P = x_2 \gamma_2 P_2^{sat} \end{cases} \xrightarrow{\text{در آن نقطه}} \begin{cases} P = \gamma_1 P_1^{sat} \\ P = \gamma_2 P_2^{sat} \end{cases}$$

$$\Rightarrow \gamma_1 P_1^{sat} = \gamma_2 P_2^{sat}$$

$$\frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \frac{P_2^{sat}}{P_1^{sat}}$$

مثال : در یک محلول دوقطری انترزگیس فوقی با رابطه $\frac{g^E}{RT}$

$$\frac{g^E}{RT} = X_1 X_2$$

داده شود.

اگر این محلول در دمای 50°C تشکیل آنزوتروپ بدهد و در دمای 50°C فشار اشباع برای یک مولی ترکیب ۰.۱ و ۰.۲ اتم باشد

۷۵

رابطه بین فرکانس و دما:

$$\frac{\delta_1}{\delta_2} = \frac{P_2^{sat}}{P_1^{sat}} = \frac{e^{x_2^2}}{e^{x_1^2}} = 2$$

$$e^{x_2^2 - x_1^2} = 2$$

$$e^{(x_2 - x_1)(x_2 + x_1)} = 2$$

$$\rightarrow \begin{cases} x_2 - x_1 = 0.69 \\ x_2 + x_1 = 1 \end{cases}$$

$$\rightarrow \begin{cases} x_2 = 0.845 \\ x_1 = 0.155 \end{cases}$$

داده ها: $k_1 = \frac{y_1}{x_1}$

$$k_2 = \frac{y_2}{x_2}$$

$$\alpha_{12} = \frac{\left(\frac{y_1}{x_1}\right)}{\left(\frac{y_2}{x_2}\right)}$$

داده های آزمون:

$$\begin{aligned} y_1 &= x_1 \\ y_2 &= x_2 \end{aligned} \rightarrow k_1 = k_2 = 1 \rightarrow \alpha_{12}$$

$$\boxed{\alpha_{12} = 1}$$

روش تعیین آزمون: روش تعیین محلول در دما و فشار

$$y_1 P = x_1 P_1^{sat} \gamma_1$$

$$y_2 P = x_2 P_2^{sat} \gamma_2$$

$$\alpha_{12} = \frac{\left(\frac{y_1}{x_1}\right)}{\left(\frac{y_2}{x_2}\right)} = \frac{\gamma_1 P_1^{sat} P}{\gamma_2 P_2^{sat} P} =$$

$$\boxed{\alpha_{12} = \frac{\gamma_1 P_1^{sat}}{\gamma_2 P_2^{sat}}}$$

حال باید ببینیم $\alpha_{12} = 1$ می شود یا نه :
 در محلول واقعی :

$$\alpha_{12} = \frac{y_1 (1 - x_1)}{x_1 (1 - y_1)}$$

x_1 و y_1 می توانند صفر باشند یعنی α_{12} تابعی پیوسته است. پس لازم نیست در تمام نقاط α_{12} حساب کنیم فقط کافی است در دو حالت: محلول خالص

$$\alpha = \lim_{x_1 \rightarrow 0} \alpha_{12}$$

$$\alpha' = \lim_{x_2 \rightarrow 0} \alpha_{12}$$

این دو حالت صریحاً حساب می کنیم.

اگر α و α' هر دو کوچک یا هر دو بزرگتر از یک باشند یعنی α_{12} از یک عبور نکرده و آرتوتروپ نداریم.

اما اگر α و α' یک کوچکتر از یک و یک بزرگتر از یک باشد حتماً دارای آرتوتروپ هستیم.

* نحوه محلول با آرتوتروپ نداریم.

یعنی جزء یک به سمت صفر یعنی α_1 صفر یعنی جزء ۱

$$\alpha = \frac{\gamma_1^\infty P_1^{sat}}{1 \times P_2^{sat}}$$

محلول غنی از جزء ۲ شده

$$\alpha' = \frac{P_1^{sat}}{\gamma_2^\infty P_2^{sat}}$$

این دو را حساب کنیم و مشخص کنیم max و min داریم یا نه.

اگر α و γ_2^∞ بزرگتر از یک بودند آرتوتروپ max داشت
 " " کوچکتر " " min " "

۷۴

بریت آفون γ_1^∞ و γ_2^∞

$$\frac{g^E}{RT} = \beta x_1 x_2$$

مثال:

$$\gamma_1 = e^{\beta x_2^2}$$

$$\gamma_1 = e^{\beta x_1^2}$$

$$\boxed{\begin{aligned} \gamma_1^\infty &= e^\beta \\ \gamma_2^\infty &= e^\beta \end{aligned}}$$

مثال: $\frac{g^E}{RT} = \beta x_1 x_2$ ضریب فعالیت در قوت ∞ برای دوقماریه است.

مثال ۲: اگر آنتالپی یک مول مخلوط مایع دوگانه در دما و فشار ثابت از رابطه

$$H = 15x_1x_2 + 10x_1^2$$

پیدا می کند. تابع

$$\Delta H_1 = \bar{H}_1 - H_1$$

اصطلاح بطنیت در حالت $x_1 = 1$ باید

$$\Delta H_1 = 0$$

باشد. $x_1 = 1$ را در گزینش ها انتخاب می کنیم.

$$5x_1^2 + 10x_1x_2 + 10x_2^2$$

$$5x_1^2 - 5x_1 + 10 \quad (2)$$

$$5x_1^2 - 10x_1 + 5 \quad (3)$$

$$5x_1^2 + 10x_1 + 5 \quad (4)$$

مثال: مخلوط معیال A و B در 50°C دارای آنتروپی است تحت فشار تباع

خواهد بود 50°C ، $P_A^{\text{sat}} = 150 \text{ mmHg}$ ، ضریب فعالیت جزوی A و

$$P_B^{\text{sat}} = 100 \text{ mmHg}$$

در نقطه آنتروپی $\gamma_{A2} = 1.2$ می باشد.

در کدام یک از مقادیر فشار زیر مخلوط A و B می توانند تعافری باشند.

$$(1) 110 \text{ mmHg} \quad (2) 160 \quad (3) 170 \quad (4) 190$$

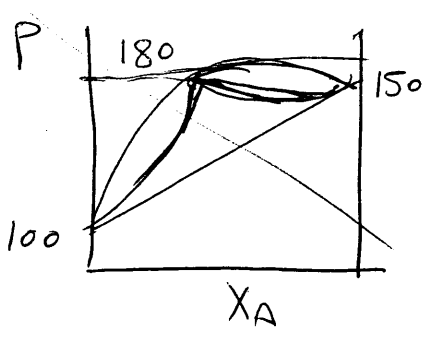
$$\gamma_{A2} \cdot P_A^{\text{sat}} = \gamma_{B2} \cdot P_B^{\text{sat}}$$

$$1.2 \times 150 = \gamma_{B2} \times 100$$

$$\boxed{\gamma_{B2} = 1.8}$$

$$\gamma_{B2}, \gamma_{A2} > 1$$

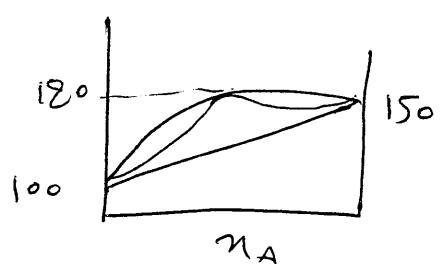
لحاظ آنتروپی max فشار در دارد.



$$P_{A2} = \gamma_{A2} P_A^{Sat}$$

$$P_{A2} = 1.2 \times 150$$

$$P_{A2} = 180 \text{ mmHg}$$



یعنی در ۱۹۰ می تواند دوفازی باشد
و در بقیه گزینش ها امکان دوفازی
نورن هست.

مثال: ثابت هنری جزء یک در یک محلول دوفازی بر اساس لطافت داده شده
کدام است:

$$\ln \gamma_1 = 2x_2^2$$

$$P_1^{Sat} = 100 \text{ kPa}$$

$$\therefore k_1 = \lim_{x_1 \rightarrow 0} \frac{\hat{P}_1}{x_1} = \lim_{x_1 \rightarrow 0} \frac{x_1 P_1 \gamma_1}{x_1} = \lim_{x_1 \rightarrow 0} \frac{100 e^{2x_2^2}}{1}$$

$$= 100 e^2$$

مثال: غوطه یی که در هوا بر حسب اتمسفر به کدامیک نزدیک تر است

$$\bar{p}_{O_2} = 0.21 \times P_t$$

- ۱۷۴
- ۰.۸ (2)
- ۰.۲ (3) ✓
- ۰.۹ (4)

$$P_A^{sat} = 100 \text{ kPa}$$

$$P_B^{\text{sat}} = 50 \text{ kPa}$$

$$\ln \delta_A = -2x_B^2$$

$$\ln \gamma_B = -2 \chi_A^2$$

125 kPa (3

40 kPa ()

133 kPa (4

110 kPa (2)

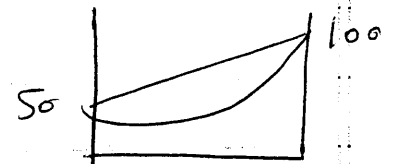
$$\chi_A = e^{-2\chi_B^2}$$

$$\gamma_B = e^{-2x_A^2}$$

$$\gamma_A = \frac{1}{e^{2X_B^2}}$$

$$\gamma_B = \frac{1}{e^{2\chi_A^2}}$$

$$\gamma_A, \gamma_B < 1$$



در تعریف $\mathbb{Z}_{(p)}$ از $\mathbb{Z}$ حذف p می‌کنیم و فقط p را نگه می‌داریم. $\mathbb{Z}_{(p)}$ از $\mathbb{Z}$ بزرگ‌تر است و شامل $\mathbb{Z}$ می‌باشد. $\mathbb{Z}_{(p)}$ از $\mathbb{Z}$ بزرگ‌تر است و شامل $\mathbb{Z}$ می‌باشد.

$$1) \quad Z_{Cij} = \sqrt{Z_{Ci} Z_{Cj}}$$

$$2) \quad Z_{cij} = \left(\frac{z_{ci}^{1/3} + z_{cj}^{1/3}}{2} \right)^3$$

$$3) \quad z_{cij} = \frac{z_{ci} + z_{cj}}{2}$$

$$4) Z_{af} = \left(\frac{Z_{ci}^{1/2} + Z_g^{1/2}}{2} \right)^2$$

اگر ہم یاد دہندے:
$$r_{cij} = \left(\frac{r_{ci}^{y_3} + r_{cj}^{y_3}}{2} \right)^3$$
 جہاں r_{ci} و r_{cj} فیوڈ کازس ہیں

اگر عبارت بالادکریه ها نبور :

$$\frac{v_{ci} + v_{cj}}{2}$$

لا انتہی تک

$$Z_{cij} = \frac{Z_{ci} + Z_{cj}}{2} \quad : \text{average } Z_{cij} \text{ of } i \text{ and } j$$

$$T_{cij} = \sqrt{T_{ci} T_{cj}} (1 - K_{ij})$$

$t \rightarrow \bar{\mu} \gamma e$
interaction

$$Z_{C_{ij}} = \frac{P_{C_{ij}} Y_{C_{ij}}}{R T_{C_{ij}}} \rightarrow P_{C_{ij}} \text{ is important}$$

برای یک فنون مکانی آنتالپی بار بار $H = 2X_1 + 3X_2^2$ داده میشود
تابع H_1 بر حسب X_1 کدام است.

(1) $6x_1 + 3x_1^2 + 1$ نازلده $x_1 = 1$ بىلەن خالەس :

$H = \overline{H}$ نیت $6x_1 + x_1^2 + 3$ (2)

$$6x_1 - 3x_1^2 - 1 \quad 13$$

$$6x_1 - x_1^2 + 5 \quad | 4$$

بردهای ثابت با افزایش فشار یکدست می‌ماند و در منابع ششوع به منابع خنجره

(۱) تَعْمِرَاتِ قُوَّاسِيَّةٍ وَفَرَسَاتِ قُوَّاسِيَّةٍ هُوَ مَقَامُ


 " " " " 12

(3) تَعْنِي اِنَّ فَوْقَ نَبِيِّهِ صَلَّى اللهُ عَلَيْهِ وَسَلَّمَ وَلِيٌّ خَاضِعٌ لِفَوْقِ نَبِيِّهِ رَ (الست).

(۷) .. ضمیمہ حول غوثا بقیۃ ہندک لیب

$$p^L = p^{sat} = p^{sat} \frac{a_i^{sat}}{a_i} \quad \text{په قوتِ اید}$$

یعنی بافت را شروع در پی دما یونید

$\Phi = \frac{P}{P}$

در یک سیلندر شیشه‌ای از خاکستر پیرولین و بوتان عبور داد که در دماهای مختلف و با تغییر دما
تغییرات با تغییر دما در یک سیلندر شیشه‌ای از خاکستر پیرولین و بوتان عبور داد که در دماهای مختلف و با تغییر دما

(۱) تغییراتی نمی‌کند

(۲) به تدریج از بوتان غنی می‌شود ✓

(۳) " " از پیرولین " "

(۴) ابتدا از پیرولین و سپس از بوتان غنی می‌گردد.

