

جزوه ترمودینامیک

کارشناسی ارشد

مهندسی شیمی

استاد

دکتر رضا طاهری

WWW.PARSPHD.COM

ترمودینامیک

جلسه اول

در مورد تعادل هس در صورتی که جهت می‌کنند

قانون صفرم ترمودینامیک :

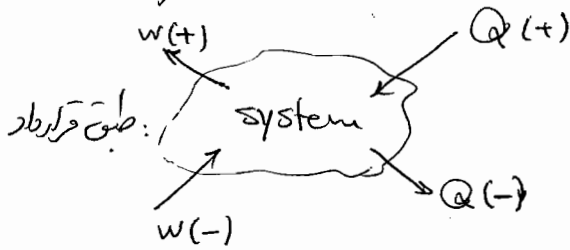
اگر جسم ۱ با ۲ برابر باشد و ۲ با ۳ برابر باشد و جسم ۱ و ۳ هم برابر باشد
 در آن صورت جسم ۱ و ۳ هم برابر است
 $T_1 = T_2$
 $T_2 = T_3$ } $\rightarrow T_1 = T_3$

در مورد بقای انرژی در سیستم و محیط صحبت می‌کنند

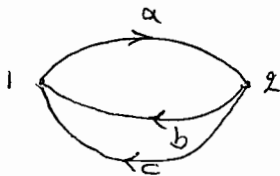
قانون اول ترمودینامیک :

ذراتی که در سیستم جمع می‌شود کار و جمع می‌شود تنها با هم برابر است

بیان شماره ۱ : قانون اول ترمودینامیک : $\oint \delta Q = \oint \delta W$



بیان شماره ۱ : قانون اول فقط بقای انرژی در سیستم را نشان می‌دهد پس برای دارد کردن محیط به این رابطه را رابطه را بسط می‌دهیم



$$\int_1^2 \delta Q_a + \int_2^1 \delta Q_b = \int_1^2 \delta W_a + \int_2^1 \delta W_b$$

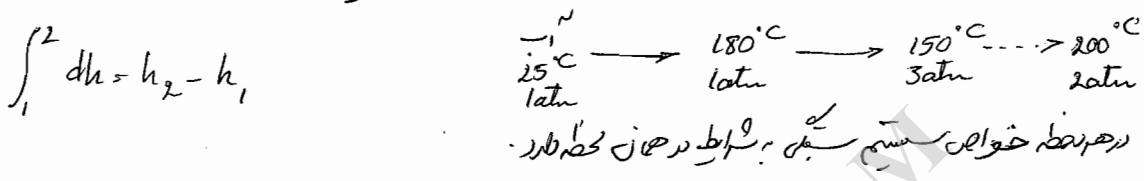
$$\int_1^2 \delta Q_a + \int_2^1 \delta Q_c = \int_1^2 \delta W_a + \int_2^1 \delta W_c$$

این دو رابطه را از هم کم می‌کنیم :

$$\int_2^1 (\delta Q - \delta W)_b = \int_2^1 (\delta Q - \delta W)_c$$

کیفیت خاص تر و مفید است ← توابع نقطه‌ای - توابع حالت
 point function: h, s, u, v Q, W \int : path function

توابع نقطه‌ای (state): توابع هستند که مقدار آنها فقط بستگی به شرایط سیستم در آن نقطه دارد نه عبارتی مقدار این توابع به تاریخچه سیستم و نحوه رسیدن به آن نقطه بستگی ندارد.
 توابع نقطه‌ای (خواص) کامل دارند و جزو خواص سیستم محسوب می‌شوند.



توابع مسیر: توابع هستند که مقدار آنها بستگی به نحوه رسیدن سیستم به آن نقطه دارد. جزو خواص سیستم محسوب نمی‌شوند و در فرمول کامل ندارند.

$\int_1^2 \delta Q = Q_{1 \rightarrow 2}$
 کل انرژی که طی مسیر 1 به 2 مبادله شده است.

$\int_1^2 \delta Q = Q_2 - Q_1$

$\delta Q - \delta W$ به مسیر بستگی ندارد چون در صفر تبدیل می‌شود که هم از مسیر 1 به 2 و هم از مسیر 2 به 1 (یعنی $\delta Q - \delta W$) یکسان بود.

$\Delta E = \delta Q - \delta W$

کار می‌تواند در درجه تبدیل شود.
 گرمای انبساط می‌تواند در درجه تبدیل شود.
 تغییر کار، تغییر انرژی است.



Q تا زمانی که به نزد سیستم نرسیده است مشخص نیست.

کار و گرما صورتی انداز می‌شوند که در مرزهای سیستم مبادله می‌شوند. به همین دلیل کار و گرما را پدیده‌های مرزی می‌نامیم.

$$\Delta E = \delta Q - \delta W$$

↓
مثال

$$\text{انرژی جنبشی} = \frac{1}{2} m v^2$$

$$\rightarrow \Delta(u + E_p + E_k) = \delta Q - \delta W$$

$$\text{انرژی پتانسیل} = mgh$$

انرژی (مکانیکی)
انرژی انتقالی
انرژی حرارتی
انرژی ناشی از ارتعاش
...
بنابراین

مثال: جسمی با جرم 1 kg، سرعت اولیه v_1 ، سرعت ثانویه v_2 ، در ارتفاع z_1 و z_2 و دمای T_1 و T_2 قرار دارد.

$$m = 1 \text{ kg}, \quad v_1 = 0, \quad v_2 = 10 \text{ m/sec}$$

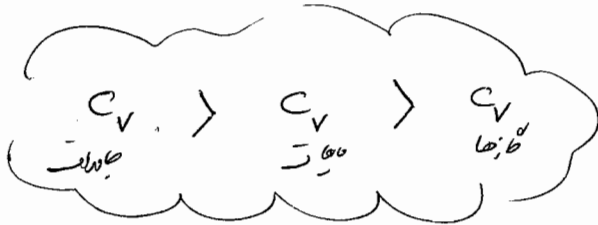
$$z_1 = 0, \quad z_2 = 10 \text{ m}$$

$$T_1 = 0, \quad T_2 = 10^\circ \text{C}$$

$$\Delta E_k = \frac{1}{2} m (v_2^2 - v_1^2) = \frac{1}{2} \times 1 \text{ kg} \times 100 \frac{\text{m} \cdot \text{m}}{\text{sec}^2} = 50 \text{ J} = 0.05 \text{ (kJ)}$$

$$\Delta E_p = mg \Delta z = 1 \text{ kg} \times 10 \frac{\text{m}}{\text{sec}^2} \times 10 \text{ m} = 100 \text{ J} = 0.1 \text{ (kJ)}$$

$$\Delta u = m c_v \Delta T = 1 \text{ kg} \times c_v \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \times 10 \text{ K} = 10 c_v \text{ (kJ)}$$



$$\Delta u = 75 \text{ kJ} \leftarrow c_v = 0.75 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \text{ : دمای آب در نقطه جوش}$$

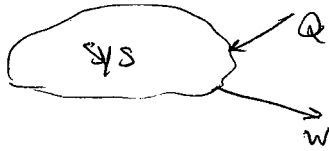
$$\Delta u = 420 \text{ kJ} \leftarrow c_v = c_p = 4.2 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \text{ : برای مایع}$$

$$\rightarrow \Delta u \gg \Delta E_p, \Delta E_k$$

پس از تغییرات انرژی جنبشی و پتانسیل در برابر تغییرات انرژی داخلی، تغییرات انرژی جنبشی و پتانسیل بسیار ناچیز هستند.

$$\Delta u_{surr} = \delta Q - \delta w$$

بیان دوم قانون اول ترمودینامیک



$$\Delta E_{sys} = (+Q) - (+w)$$

$$\Delta E_{surr} = (-Q) - (-w)$$

$$\Delta E_{sys} + \Delta E_{surr} = 0$$

بیان چهارم قانون اول ترمودینامیک
 مجموع تغییرات انرژی سیستم و محیط همواره برابر می‌باشد.
 اگر از انرژی سیستم کاسته شده است به انرژی محیط عموماً افزوده شده است.

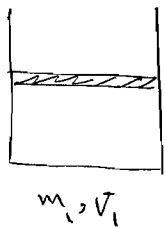
$$\Delta u_{sys} + \Delta u_{surr} = 0$$

اگر از انرژی جنبشی و پتانسیل صرفاً استفاده می‌کنیم می‌توانیم بنویسیم:

بیان پنجم قانون اول ترمودینامیک

سیستم بسته سیستمی است که ورود و خروج جرم ندارد.
 سیستم باز سیستمی است که می‌تواند ورود و خروج جرم داشته باشد.
 سیستم ازبسته سیستمی است که نه ورود و خروج جرم دارد و نه ورود و خروج انرژی.

⊗ قانون اول برای یک سیستم بسته نوشته می‌شود.



اگر قانون اول را بنویسیم برای سیستم باز بنویسیم تغییراتی خواهد بود که بر وجود می‌آید.

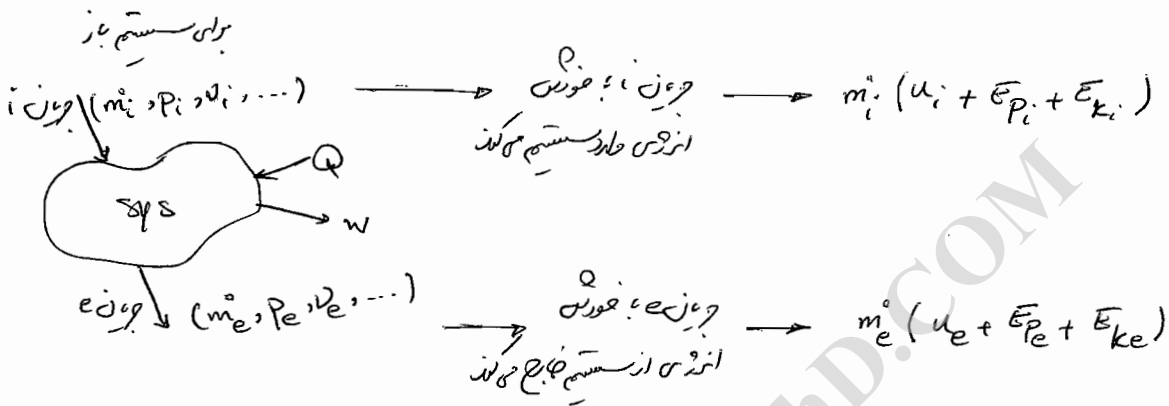
مانون لول ترمودینامیک برای سیستم باز:

برای سیستم بسته
 $\Delta E = Q - W$

$$E_2 - E_1 = Q - W$$

$$e = \frac{E}{m} \rightarrow E = me = m(u_e + \bar{E}_{pe} + \bar{E}_{ke})$$

$$m_2(u_2 + \bar{E}_{p_2} + \bar{E}_{k_2}) - m_1(u_1 + \bar{E}_{p_1} + \bar{E}_{k_1}) = Q - W$$



جرم i برای آنکه بتواند وارد سیستم شود باید در سیستم کار فشاری انجام دهد.

$$P_i v_i = m_i P_i v_i$$

جرم e برای آنکه بتواند وارد محیط شود باید روی محیط کار فشاری انجام دهد.

$$P_e v_e = m_e P_e v_e$$

$$m_i (P_i v_i + u_i + \bar{E}_{p_i} + \bar{E}_{k_i}) = m_i (h_i + \bar{E}_{p_i} + \bar{E}_{k_i})$$

$$m_e (P_e v_e + u_e + \bar{E}_{p_e} + \bar{E}_{k_e}) = m_e (h_e + \bar{E}_{p_e} + \bar{E}_{k_e})$$

مانون جابجایی:

$$m_i (h_i + \bar{E}_{p_i} + \bar{E}_{k_i}) + Q - m_e (h_e + \bar{E}_{p_e} + \bar{E}_{k_e}) - W + \overset{\text{تغییر}}{\overset{\text{تراشه}}{\dots}} = m_2 (u_2 + \bar{E}_{p_2} + \bar{E}_{k_2}) - m_1 (u_1 + \bar{E}_{p_1} + \bar{E}_{k_1})$$

شکل اول ترمودینامیک :

$$\Rightarrow Q + \dot{m}_i (h_i + \bar{E}_{p_i} + \bar{E}_{k_i}) = W + \dot{m}_e (h_e + \bar{E}_{p_e} + \bar{E}_{k_e}) + \dot{m}_2 (u_2 + \bar{E}_{p_2} + \bar{E}_{k_2}) - \dot{m}_1 (u_1 + \bar{E}_{p_1} + \bar{E}_{k_1})$$

اگر ورودی و خروجی نداشته باشیم به همان رابطه ترمودینامیک اول برای سیستم بسته می‌رسیم

اگر ورودی و خروجی داشته باشیم و سیستم باز باشد :

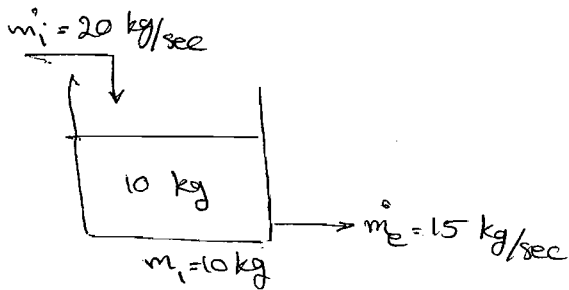
$$Q + \sum \dot{m}_i (\quad) = W + \sum \dot{m}_e (\quad) + \dot{m}_2 (\quad) - \dot{m}_1 (\quad)$$

توازن اول ترمودینامیک برای تودین کمپرسور
 این فرایندها steady state هستند
 در آن زمان است که در محاسبه اول درجه

$$\Rightarrow \frac{d}{dt} = 0 \rightarrow \bar{E}_2 - \bar{E}_1 = 0$$

اگر در ترمودینامیک اول از انرژی جنبشی و پتانسیل صرف نظر کنیم :

$$Q + \dot{m}_i h_i = W + \dot{m}_e h_e$$

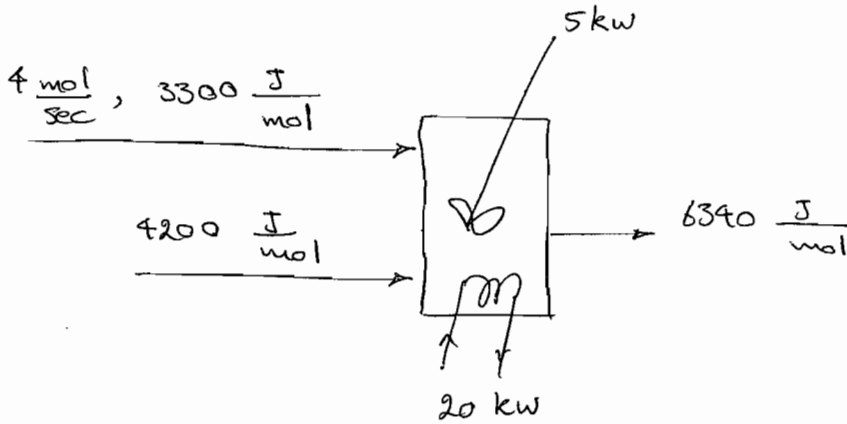


$$\begin{aligned} & 2 \text{ sec} \times 20 = 40 \text{ kg} \\ & 2 \text{ sec} \times 15 = 30 \text{ kg} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \text{انرژی} = 10 \text{ kg}$$

$$\Rightarrow m_2 = m_1 + 10 = 20 \text{ kg}$$

سوال ۱ - خروجی :



چون مقدار بسیار کمی تبخیر داریم :
 $m_2 = m_1 + m_2$

$$Q + \sum m_i h_i = W + \sum m_e h_e$$

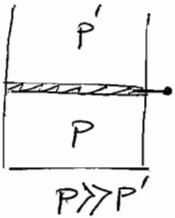
$$\left(+20000 \frac{J}{sec}\right) + (4 \times 3300) + (m_2 + 4200) = \left(-5000 \frac{J}{sec}\right) + [(m_2 + 4) \times 6340]$$

$$\rightarrow m_2 = \checkmark$$

فراژهای برکت پذیر :

فراژهای هستند که به صرف همان کار تولید شده در مسیر رفت بتوانیم سیستم را به همان حالت اول برگردانیم بدون آنکه تغییر قابل توجهی در شرایط محیطی ایجاد شود (یعنی دما و فشار محیط نباید تغییر کند)

$$|w_{رفت}| = |w_{برگشت}|$$



سلندرو استونی را به شرطی روی درخت می گیریم که بستون با ما فشرده داشته باشد
 در یک لحظه مانع را برمی داریم در این حالت سه نوع کار انجام می شود :

۱- کاری که صرف غلبه بر اصطکاک سلندرو بستون می شود

۲- فشار کم می شود

۳- فنون بستون می شود

چون هر سه کار غیر مفید است پس مقدار می شود کاری صورت نمی گیرد

⊗ کار زمانی انجام می شود که فرزندانی بالا برود. این سیستم قابلیت انجام کار داشته اما ما کار مفیدی از آن نمی توانیم

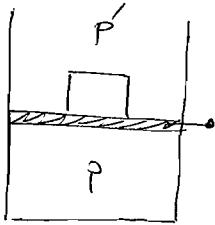
اما اگر بخواهیم بستون را به حالت اول برگردانیم باید کار صرف کنیم

$$w_{رفت} = 0$$

$$w_{برگشت} < 0$$

چون کار رفت و برگشت نداریم پس فرزند برگشت ناپذیر است

در صورت انبساط و انقباض کافس می‌باشد و کمتر از دمای محیط می‌شود و حاصل از محیط دمای محیط را تغییر می‌دهد
 پس شرط دوم برگشت پذیری هم برای این فرآیند برقرار نیست



در این مثال با برداشتن قاعده‌ها می‌توانیم کار غیر مفید انجام می‌شود و کار مفید بالا برود و دما هم انجام می‌دهد.

$$W_{\text{زفت}} \neq 0 > 0$$

$$W_{\text{برگشت}} < 0$$

$$I = |W_{\text{زفت}}| > |W_{\text{برگشت}}|$$

برگشت ناپذیری این سیستم از سیستم قبل کمتر است.

$$I = |W_{\text{زفت}}| - |W_{\text{برگشت}}|$$

اگر I صفر باشد سیستم برگشت پذیر است و چون I بزرگتر شود سیستم برگشت ناپذیرتر می‌شود.

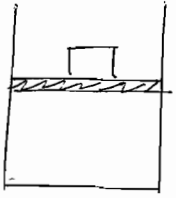
برای نزدیک کردن فرآیند به حالت برگشت پذیری:

به جای دانه یک تن می‌توانیم از دانه‌های بسیار کوچک‌تر استفاده کنیم. در این صورت دانه‌ها می‌توانند به راحتی از یک دانه به دانه دیگر حرکت کنند و این کار را می‌توانیم به صورتی انجام دهیم که در هر لحظه فقط یک دانه در حال حرکت باشد. در این صورت دانه‌ها می‌توانند به راحتی از یک دانه به دانه دیگر حرکت کنند و این کار را می‌توانیم به صورتی انجام دهیم که در هر لحظه فقط یک دانه در حال حرکت باشد.

اگر فرآیند سریع صورت گیرد مقدار اصطکاک زیاد است تا کم کردن سرعت فرآیند اصطکاک را کم می‌کنیم.

یکی از عوامل اصلی در بازگشت ناپذیری اصطکاک است.

⊗ یکی از عوامل فرآیندهای برگشت پذیر این است که فرآیندهای برگشت پذیر بسیار کند صورت می‌گیرند.



نرخ:

فرایند برکت پذیر : حالت اول

$$\Rightarrow |W_{\text{زنت}}| = |W_{\text{برکت}}| = 100$$

انسیاط تراکم

فرایند برکت ناپذیر : حالت دوم

در فرایند برکت ناپذیر لایه‌ها یکدیگر را می‌سوزانند و در نتیجه 20 است.

$$\Rightarrow |W_{\text{زنت}}| = 100 - 20 = 80$$

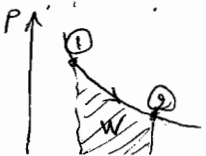
$$|W_{\text{برکت}}| = 100 + 20 = 120$$

$$|W_{\text{برکت}}| - |W_{\text{زنت}}| = 120 - 80 = 40 = 2 \times 20$$

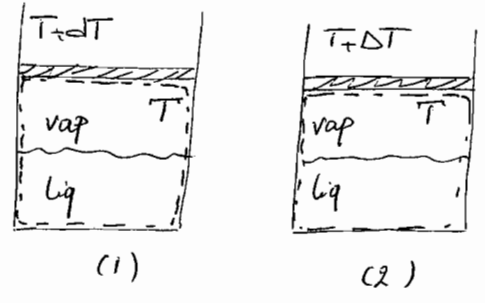
پس انرژی که در زمان به ما می‌دهند

خطص فرایند های برکت پذیر :

- ۱- در فرایند های برکت پذیر لایه‌ها را از هم جدا می‌کنند و کار برکت با هم برابرند.
- ۲- فرایند های برکت پذیر فرایند های هستند که در طی آنها هیچ انرژی تلف نمی‌گردد.
- ۳- سیستم های برکت پذیر سیستمی هستند که از حالت تعادل چنان حاصل نمی‌گردد به همین خاطر سیستمی برکت پذیر را می‌توان به تعادل می‌رسانیم.
- ۴- فرایند های برکت پذیر فرایند های هستند.
- ۵- فرایند های برکت پذیر در طی انسیاط حرارتی کار را تولید می‌کنند.
- ۶- فرایند های برکت پذیر طی تراکم حرارتی کار را مصرف می‌کنند.
- ۷- فرایند های برکت پذیر بالاترین رانندگی را دارند.
- ۸- فقط وقتی در فرایند های برکت پذیر $W = \int_1^2 p dv$ یعنی سطح زیر منحنی P بر حسب V برابر کار است.



برای محاسبه کار و انرژی برشست ناپذیر، کار را از زیرین برشست پذیر بودن از رابطه $w = \int p dv$ بدست می آوریم و استفاده از η (راندمان) کار برشست ناپذیر را محاسبه می کنیم.



با افزایش فرجه در سیستم این می توان که مایع به بخار تبدیل کرد
 با کاهش فرجه در سیستم بخار به مایع تبدیل کرد

این سیستم از لحاظ اتفاق می گذرد در سیستم رخ می دهد برشست پذیر است

مغز سیستم برشست پذیر در دماهای مختلف در بین سیستم دماهای متفاوت می باشد انتقال حرارت برشست پذیر بوده لذا سیستم برشست پذیر حرارتی نیز می باشد.

در سیستم ۲ نیز با افزایش فرجه دما کل مایع تبدیل نمی شود و با کاهش فرجه دما کل بخار تبدیل به مایع می شود.

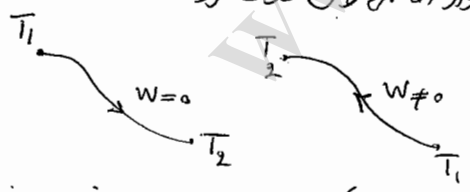
در سیستم ۲ از لحاظ دما برشست پذیر است

اگر چون اختلاف دما سیستم در محیط دماهای مختلف است انتقال حرارت برشست پذیر نیز می باشد پس سیستم برشست ناپذیر خاص می باشد.

برای یک سیستم برشست پذیر داخلی
$$\Delta S = \int \frac{\delta Q}{T}$$

محاول با برشست ناپذیری در یک سیستم :

۱- اصطکاک : اصطکاک را در یک سیستم می توان کاهش داد اما نمی توان حذف کرد.



۲- انتقال حرارت : به دلیل وجود انتقال حرارت در یک سیستم خاص

محاول از سیستم برشست پذیر و صلب داریم

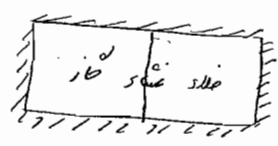
انتقال حرارت را فقط زمانی می توانیم برشست پذیر کنیم که اختلاف دما را در وسیع در دماهای مختلف می باشد.

۳- اصطلاح : مثلا در آب و کلسیم هم اختلاف دما برای انتقال حرارت می شود اما برای ما

گرم آب و کلسیم باید کار صرف شود

۴- اصطلاح آزاد (اصطلاح در مقابل صلب) : در یک لحظه عمیقاً می تواند اما کاری انجام نمی شود اما اگر بخواهیم به حالت اولیه برگردیم باید کار انجام دهیم.

$\Delta S > 0$



$w_{int} = 0$

$w < 0$ برشست

و باید با برشست ناپذیر، افزایش انرژی است

$Q = 0$
 $W = 0 \rightarrow \Delta u = Q - W \rightarrow \Delta u = 0$ هر دو شرایط را در نظر بگیریم نمی گذرد

* در شرایط آزاد کار ایده آل (با تغییر دما)

$$\text{کار ایده آل} \rightarrow C_v \Delta T = 0 \rightarrow \Delta T = 0 \rightarrow \Delta H = 0$$

* تمام فرایندهای تغییر فاز بر حسب پذیرش دما نیستند و پذیرش دما می باشد

در ΔS فرایندهای تغییر فاز می توان از رابطه زیر استفاده کرد:

$$\Delta S = \int \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T} \int \delta Q$$

$$\Delta S^{\alpha\beta} = \frac{\Delta H^{\alpha\beta}}{T}$$

تبدیل از فاز α به فاز β

معادله کار:

حساب کار در فرایندهای ایزو ترمال و بر حسب پذیرش کار ایده آل

$$w = \int_1^2 p dV = \int_1^2 \frac{RT}{V} dV = RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$w = RT \ln \frac{\frac{RT_2}{P_2}}{\frac{RT_1}{P_1}} \xrightarrow{T_1 = T_2} w = RT \ln \frac{P_1}{P_2}$$

این کار که از رابطه فوق به دست می آید بر حسب $\frac{P_1}{P_2}$ و $\frac{V_2}{V_1}$ و $\frac{P_1 V_1}{RT}$ و $\frac{P_2 V_2}{RT}$ می باشد کار کل یا مقدار موثر را بدست آوریم و در w فوق ضرب کنیم.

$$n = \frac{P_1 V_1}{RT} = \frac{P_2 V_2}{RT} \rightarrow w_{\text{کل}} = n w = n R T \ln \frac{V_2}{V_1}$$

چون n کار کل از این روش نیاز به R دارد و R در سیستم های مختلف متفاوت است پس:

$$* w_{\text{کل}} = P_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = P_2 V_2 \ln \frac{V_2}{V_1} = P_1 V_1 \ln \frac{P_1}{P_2} = P_2 V_2 \ln \frac{P_1}{P_2}$$

مثال: گازها از معادله حالت $Z = 1 + B'P$ پیروی می‌کنند.
 این گاز را طی یک فرآیند ایزوترم از شرایط اولیه به شرایط ثانویه متحرک می‌کنیم. حاصل کار صورتی برابر است با:

حل: B' ضریب دوم ویریل است و چون فقط تابع دماست پس B' عدد ثابت می‌باشد.

$$Z = 1 + B'P$$

$$\frac{PV}{RT} = 1 + B'P \rightarrow V = \frac{RT}{P} + RTB' \rightarrow dV = -\frac{RT}{P^2} dP + \underbrace{d(RTB')}_{\text{صفر}}$$

$$\rightarrow dV = -\frac{RT}{P^2} dP$$

$$W = \int_1^2 P dV = \int P \left(-\frac{RT}{P^2}\right) dP = -RT \ln \frac{P_2}{P_1} = RT \ln \frac{P_1}{P_2}$$

مثال: گازها از معادله $P(V-b) = RT$ پیروی می‌کنند.
 این گاز را طی یک فرآیند ایزوترم و برگشت پذیر این گاز برابر است با:

$$W = \int_1^2 P dV = \int \frac{RT}{V-b} dV = RT \ln \frac{V_2-b}{V_1-b} = RT \ln \frac{\frac{RT_1}{P_1}}{\frac{RT_2}{P_1}}$$

$$\xrightarrow{T_1=T_2} W = RT \ln \frac{P_1}{P_2}$$

مثال: گازها از معادله $P(V-b) = cTe$ پیروی می‌کنند. فرآیند ایزوترم و برگشت پذیر در فرآیند آنها $V_2 = 2V_1$ کارهای به کین

$$W = \int_1^2 P dV = \dots = RT \ln \frac{V_2-b}{V_1-b} = RT \ln \frac{2V_1-b}{V_1-b} = RT \ln \frac{V_1-b+V_1}{V_1-b}$$

$$\rightarrow W = RT \ln \left(1 + \frac{V_1}{V_1-b}\right)$$

کار فرایند اربابیت و برشت پذیر طراده ال:

برای سیستم
 $\Delta u = Q - W \rightarrow W = -\Delta u$

$$W = -C_V \Delta T = -C_V (T_2 - T_1)$$

میزان ال: $\left. \begin{cases} C_p - C_v = R \\ \frac{C_p}{C_v} = \gamma \end{cases} \right\} \rightarrow \begin{cases} C_p = \frac{\gamma R}{\gamma - 1} \\ C_v = \frac{R}{\gamma - 1} \end{cases}$

$$\Rightarrow W = -\frac{R}{\gamma - 1} (T_2 - T_1) = \frac{R(T_1 - T_2)}{\gamma - 1}$$

محصول اربابیت: $W = \frac{P_1 V_1^\gamma - P_2 V_2^\gamma}{\gamma - 1}$

در فرایند اربابیت و برشت پذیر (ایزوتروپیک) می توان ثابت کرد:

$$PV^\gamma = \text{cte}$$

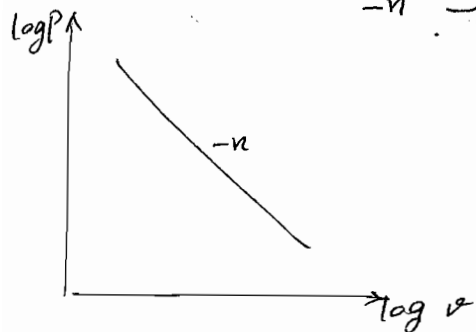
$$\frac{P_2}{P_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^\gamma$$

میزان ال: $\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} \rightarrow \frac{T_2}{T_1} = \frac{P_2}{P_1} \left(\frac{V_2}{V_1}\right) \rightarrow \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}$

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

کار فرایند اربابیت:

فرایندهای پلی تروپیک فرایندهایی هستند که برشت پذیر بوده و تکامل با انتقال وارت می باشد در فرایند پلی تروپیک P و V بر حسب $\log V$ خط راستی با شیب $-n$



$$\log P = -n \log V + \log C$$

$$\log P + \log V^n = \log C \rightarrow \log PV^n = \log C$$

$$PV^n = \text{cte}$$

$$W = \int_1^2 p dV = \int_1^2 c V^{-n} dV = c \left[\frac{V^{-n+1}}{-n+1} \right]_1^2$$

$$W = c \left[\frac{V_2^{1-n} - V_1^{1-n}}{1-n} \right]$$

$$c V_1^{1-n} = P_1 V_1^n \cdot V_1^{1-n} = P_1 V_1$$

$$c V_2^{1-n} = \dots = P_2 V_2$$

$$\Rightarrow W = \frac{P_1 V_1 - P_2 V_2}{n-1}, \quad W = \frac{R(T_1 - T_2)}{n-1}$$

دفعه فرایند ایزوتروپیک
برای n افعال

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{n-1}$$

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

$$\frac{P_2}{P_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^n$$

$$n = 0 \rightarrow P = cte$$

$$P V^n = cte$$

$$n = 1 \rightarrow P V = cte \rightarrow T = cte \quad \text{ایزوتروپیک}$$

$$n = \infty \rightarrow P V^\infty = cte \rightarrow S = cte \quad \text{ایزوتروپیک}$$

$$n = \infty \rightarrow \log p \quad \left| \begin{array}{c} \log p \\ -n \\ \log V \end{array} \right. \rightarrow V = cte$$

به رسمیت پذیر $\log p$ و $\log V$ در n نسبت خطی است

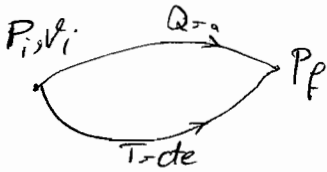
کار فرایندهای n ثابت و نسبت پذیر :

$$W = \int_1^2 p dV = p(V_2 - V_1)$$

کار در فرایندهای حجم ثابت : در تمام فرایندهای حجم ثابت $dV = 0$ پس کار برابر صفر می باشد.

مقایسه کار فرایند های انرژیکال در نسبت پذیر با فرایند های ارباب تک در نسبت پذیر :

فرض می کنیم کار ایده ال از شرط P_f یک بار از مسیر ارباب تک و یک بار از مسیر انرژیکال به شرط P_f می رود



$$T=cte : P_i V_i = P_f V_f \Big|_{T=cte} \Rightarrow V_f \Big|_{T=cte} = \left(\frac{P_i}{P_f} \right) V_i$$

$$Q=0 : P_i V_i^\gamma = P_f V_f^\gamma \Big|_{Q=0} \Rightarrow V_f \Big|_{Q=0} = \frac{P_i}{P_f} \cdot V_i^\gamma$$

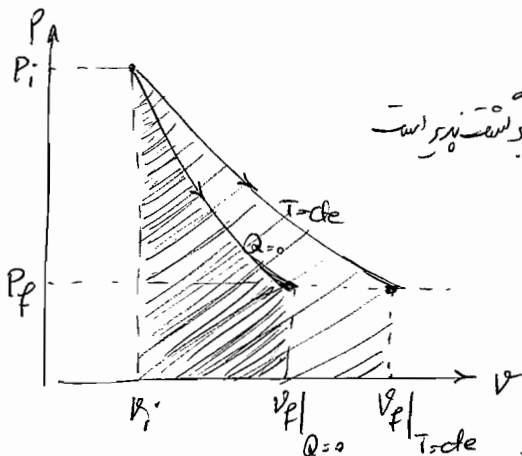
$$\Rightarrow V_f \Big|_{Q=0} = \left(\frac{P_i}{P_f} \right)^{1/\gamma} \cdot V_i$$

$$\Rightarrow \frac{V_f \Big|_{T=cte}}{V_f \Big|_{Q=0}} = \left(\frac{P_i}{P_f} \right)^{1-\frac{1}{\gamma}}$$

می دانیم $\gamma > 1$ پس $1 - \frac{1}{\gamma} > 0$ پس $\frac{V_f \Big|_{T=cte}}{V_f \Big|_{Q=0}} > 1$ پس $V_f \Big|_{T=cte} > V_f \Big|_{Q=0}$ است.

چون فرایند ارباب تک صورت گرفته است $P_i > P_f$ در نتیجه $\frac{P_i}{P_f} > 1$ است

در نتیجه حجم نهایی در حالت $T=cte$ از حجم نهایی آرباب تک بیشتر است



چون کار بیشتر پذیر است پس سطح زیر منحنی P_f کار فرایند پذیر است

$$W \Big|_{T=cte} > W \Big|_{Q=0}$$

می توان نتیجه گرفت فرایند های انرژیکال در نسبت پذیر در مقایسه

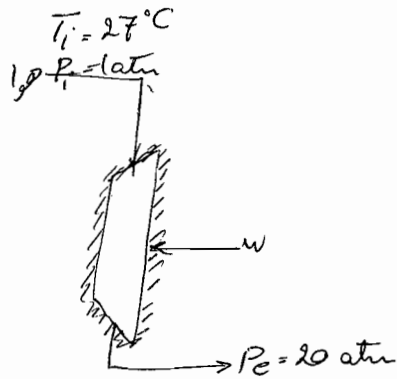
با فرایند های ارباب تک در نسبت پذیر در مقایسه کار بیشتری تولید

می کنند. با برون شدن می توان نشان داد که مصرفی در فرایند انرژیکال در نسبت پذیر در مقایسه با فرایند های ارباب تک در نسبت پذیر کمتر است.

کمپرسور

کمپرسورها معمولاً هستند که در آن مصرف کار، گاز را متراکم کرده و منتقل می کنند.

نوعی می بینیم گاز ایده ال است. گاز نروسی برای تبخیر و استندارد بین فرایندهای تقریباً آدیاباتی در نظر می گیریم. برای اینکه تعیین کنیم در این فرایند چه اتفاقی می افتد و آنرا بررسی می کنیم.

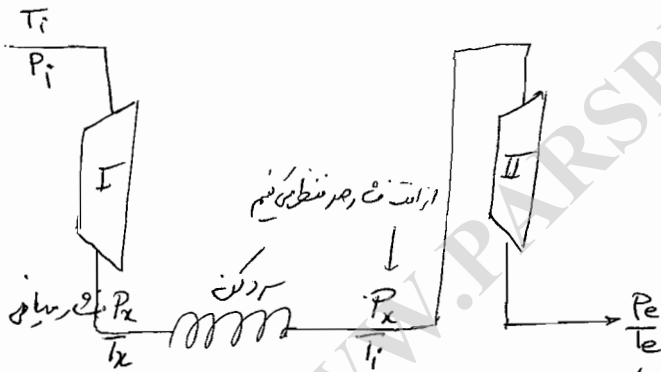


$$\frac{T_e}{T_i} = \left(\frac{P_e}{P_i}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \rightarrow T_e = 300 \left(\frac{20}{1}\right)^{\frac{1.4-1}{1.4}}$$

$$\rightarrow T_e = \dots \checkmark > 250$$

حداکثر دمای فرایند بیشتر از 250°C است و نشان دهنده فرایند نروسی است. از کمپرسورها چند مرحله استفاده می کنیم.

کمپرسور دو مرحله ای



کمپرسور کار مصرف می کند پس هدف از چند مرحله ای کردن کمپرسورها به حداقل رساندن کار مصرفی است.

فرضیات حل مسئله

steady state ①

$E_p, E_k = 0$ ②

$Q = 0$ ③

گاز ایده ال ← دمای ایده ال آنتالپی نقطه اتصالی است. ④

برگشت پذیری ⑤

$$W_{\text{کل}} = W_I + W_{II}$$

$$Q + h_i = h_x + W_I$$

$$W_I = h_i - h_x$$

$$W_{II} = h_x - h_e$$

برای کار به دویم می نویسیم $W_{II} = h_x - h_e$ چون درست است نه نه، دمای ایده ال تغییر کرده که فقط دمای ایده ال میان آن همان T_i است و آنتالپی گاز ایده ال نقطه اتصالی است پس آنتالپی میان آن برابر h_i است.

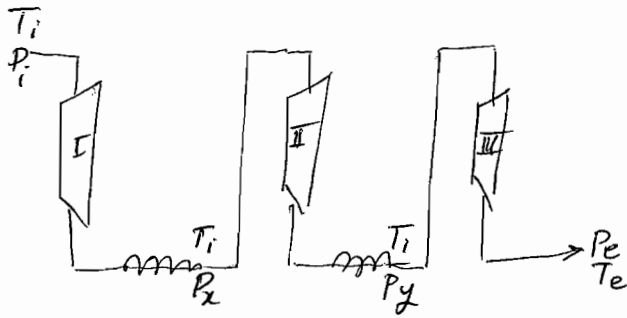
$$W_{\text{کل}} = (h_i - h_x) + (h_x - h_e)$$

$$W = c_p(T_i - T_x) + c_p(T_x - T_e) \rightarrow \frac{\partial W}{\partial P_x} = 0 \rightarrow P_x = \sqrt{P_i P_e}$$

تبدیل می شود مجموع کار حجمی در یک کمپرسور دو مرحله ای زمانی صرفه جویی است که
 فشار میانی متوسط هندسی فشارها و ورودی به کمپرسور و خروجی از کمپرسور باشد. به عبارت دیگر:

$$P_x^2 = P_i P_e \rightarrow \frac{P_e}{P_x} = \frac{P_x}{P_i} = \text{نسبت تراکم}$$

به عبارت دیگر در یک کمپرسور دو مرحله ای (فشار میانی نیز برقرار است) کار کل زمانی صرفه جویی است که
 نسبت تراکم در تمام مراحل با هم برابر باشد.



$$\frac{P_e}{P_y} = \frac{P_y}{P_x} = \frac{P_x}{P_i}$$

$$P_y^2 = P_e P_x \quad \text{و} \quad P_x^2 = P_i P_y$$

دو معادله دو مجهول حل می کنیم

$$\left\{ \begin{aligned} P_x &= \sqrt[3]{P_i^2 \cdot P_e} \\ P_y &= \sqrt[3]{P_i \cdot P_e^2} \end{aligned} \right.$$

چرا کمپرسورها با چند مرحله ای می سازیم ؟
 با چند مرحله ای ساختن کمپرسورها فزاینده تراکم را به فزاینده ترین نزدیک می کنیم زیرا فزاینده ای از درجه دما
 تراکم کار کمتری مصرف می کنند. و از آنجا که از این صدمه.

خواص سیالات

حواشی بین P و V و T را معادله حالت می نامیم.

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

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

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT$$

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

داده β عکس است.

صفت انبساط حجمی: تغییرات حجم سیال در اثر تغییرات دما به ازای دانه حجم.

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

داده k عکس است.

صفت تراکم پذیری: تغییرات حجم سیال برای تغییرات فشار به ازای دانه حجم.

$$①: \beta = \left(\frac{\partial \ln v}{\partial T} \right)_P$$

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

$$②: v = \frac{1}{\rho} \rightarrow \beta = \rho \left(\frac{\partial \frac{1}{\rho}}{\partial T} \right)_P \rightarrow \beta = \rho \left(-\frac{1}{\rho^2} \right) \left[\frac{\partial \rho}{\partial T} \right]_P \rightarrow \beta = -\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_P$$

$$\beta = - \left(\frac{\partial \ln \rho}{\partial T} \right)_P$$

$$③: \text{برای مایعات: } k = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T \quad k = \left(\frac{\partial \ln \rho}{\partial P} \right)_T$$

$$④: \text{برای گازهای ایده‌آل: } v = \frac{RT}{P}$$

$$\beta = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{v} \cdot \frac{R}{P} = \frac{1}{T} \Rightarrow \beta = \frac{1}{T}$$

$$k = \frac{1}{P}$$

$$⑤ \quad \text{برای تمام سیالات} \quad \beta \gg k$$

⑥ با افزایش دما، درجه انبساط حجمی تمام سیالات کم می‌شود پس k همواره مثبت است.

برای تمام سیالات با افزایش دما درجه انبساط حجمی زیاد می‌شود پس β همواره مثبت است.

β مثبت می‌باشد به جز در مورد آب باران که هم از 4°C تا 0°C برای آب باران که در 4°C به ازای دما هم β مثبت می‌باشد.
 کاهش پیدا می‌کند لذا β در دماهای کمتر از 4°C برای آب منفی می‌باشد.

7) $dv = \beta v dT - k v dp \xrightarrow{\text{زاویه جمع ثابت}} \beta v dT = k v dp$

$\Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v = \frac{\beta}{k}$

انرژیهات ده کم با β و k ثابت
فرض می شوند و می توان رابطه ای نوشت

$\frac{\Delta P}{\Delta T} = \frac{\beta}{k} \Rightarrow \frac{P_2 - P_1}{T_2 - T_1} = \frac{\beta}{k}$

حالات تراکم ناپذیر می باشد که در برابر تغییرات دما و تغییرات فشار تغییر حجم نمی دهند

8) $\beta = 0$
 $k = 0 \iff dv = 0$

9) فرض بر تراکم پذیری

$W = \int_1^2 P dv$

$\xrightarrow{\text{باز جابجایی دما و تغییرات از رابطه استفاده کنیم}} W = \int_1^2 P [\beta v dT - k v dp]$

$\ast W = \int_1^2 P (-k v dp) = -\frac{k(P)}{2} (P_2^2 - P_1^2)$

برای تغییرات و جابجایی حجم و دما مستقل از فشار است

سوال ۳ گروه :

رقم گفته می شود غرض صلب یعنی جمع ثابت است

$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v = \frac{\beta}{k}$

انرژیهات ده کم با β و k
ثابت فرض می شوند پس $\frac{\beta}{k}$
ثابت است پس تغییرات P
بر حسب T خطی خواهد بود

$\frac{\Delta P}{\Delta T} = \frac{\beta}{k} \rightarrow \frac{P_2 - P_1}{T_2 - T_1} = \frac{\beta}{k} \rightarrow \frac{P_2 - 1}{25 - 10} = \frac{5.5 \times 10^{-3}}{2.75 \times 10^{-4}}$

$\rightarrow P_2 = 301 \text{ atm}$

سوال ۸ نمازین صفحه ۲۵۵ ، سوال ۱۱۱ :

$P_1 = 1 \text{ atm}$ $k = 5.2 \times 10^{-4} \text{ atm}^{-1}$

$P_2 = 40 \text{ atm}$

ا) $W = -\frac{kV^2}{2} (P_2^2 - P_1^2)$

$W = \frac{-5.2 \times 10^{-4} \text{ atm}^{-1}}{2} \cdot V \cdot \left(\frac{\text{cm}^3}{\text{gr}}\right) \cdot (40^2 - 1) \text{ atm}^2$

$W = \frac{-5.2 \times 10^{-4}}{2} \cdot V \cdot 1600 \frac{\text{cm}^3}{\text{gr}} \cdot \text{atm}$ W در حجم کل صلب برنمی آید، W بر بستار

$\frac{W}{V} = -4160 \times 10^{-4} \frac{\text{cm}^3}{\text{gr}} \cdot \text{atm} \times 10^3 \text{ gr} = -416 \cdot V \text{ cm}^3 \cdot \text{atm}$

مشکل این است که نوع سوال را مشخص نکرد و حجم درجه صلب است.

سوال ۱۴ نمازین سوال ۳۵ ، صفحه ۲۸۴ :

سوال : گازها از حالت مایع به گاز در یک سیلندر و با آنکه $2595 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$ و در یک سیلندر به آب آنکه $2554 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$ از آن خارج می شود است فرمودند
سیلندر تقریباً خالی است. تحول را از این جهت است.



$Q + h_i + \frac{v_i^2}{2} = W + h_e + \frac{v_e^2}{2} + 0$

$h_i + \frac{v_i^2}{2} = h_e + \frac{v_e^2}{2}$

$2595 + 0 = 2554 + \frac{v_e^2}{2}$

① سیلندر ۵.۵ است

② $\Delta E = 0$

③ $Q = 0$

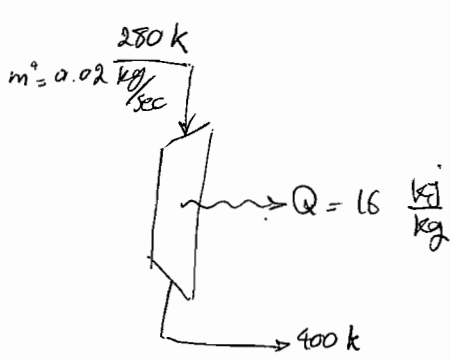
④ $W > 0$ سیلندر گاز را می کشد

⑤ $v_i = v_e$ (چون مقطع یکسان است)

دقت v_e بر حسب $\frac{m}{sec}$ است

$\frac{v_e^2}{2} = 41 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} = 41 \times 1000 \frac{\text{J}}{\text{kg}} \rightarrow v_e = 286 \frac{m}{sec}$ $v_e^2 : \frac{m \cdot m}{sec^2} \times \frac{kg}{kg}$

$v_e^2 : \frac{m \cdot N}{kg} = \frac{J}{kg}$ $\frac{kg}{kg} \cdot \frac{J}{kg} = \frac{J}{kg}$



حل 18 محاسبه می کند بر اساس سوال 17 و سوال 18 فرجه :

$$C_p = 1 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$$

$$Q + m_i h_i = W + m_e h_e \quad (m_i = m_e)$$

$$W = m_i (h_i - h_e) + Q$$

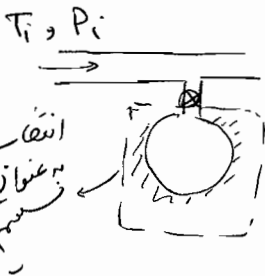
$$\Delta h = C_p \Delta T$$

$$W = 0.02 \frac{\text{kg}}{\text{sec}} \cdot C_p (T_i - T_e) + Q$$

$$W = 0.02 \frac{\text{kg}}{\text{sec}} \cdot 1 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}} (280 - 400) + (-16 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \times 0.02 \frac{\text{kg}}{\text{sec}})$$

$$W = -2.4 - 0.32 = -2.72 \text{ (kJ/sec) kw}$$

سوال 19 فرجه . محاسبه می کند بر اساس سوال 17 و سوال 18



$$Q + m_i (h_i + \epsilon_{P_i} + \epsilon_{k_i}) = W + m_e (h_e + \epsilon_{P_e} + \epsilon_{k_e}) + m_2 (u_2 + \epsilon_{P_2} + \epsilon_{k_2}) - m_1 (u_1 + \epsilon_{P_1} + \epsilon_{k_1})$$

$$\rightarrow m_i h_i = m_2 u_2$$

چون انرژی مکانیک در ورودی و خروجی توربین به هم برابری می کند

$$\rightarrow u_2 = h_i$$

$$u_2 = u_i + P_i v_i \rightarrow u_2 - u_i = P_i v_i$$

$$C_p (T_2 - T_i) = R T_i$$

$$\frac{R}{\gamma - 1} (T_2 - T_i) = R T_i \rightarrow T_2 = \gamma T_i$$

$$T_2 = \gamma T_i$$

بر اساس معادله انرژی مکانیک در ورودی و خروجی توربین
درای یک طرف قرار دهیم
 $T_2 = 1.6 \times 400 = 640 \text{ K}$

برای هر یک از طرف $\gamma > 1$ است پس $T_2 > T_i$

در یک طرف از رابطه $T_2 = \gamma T_i$ و در طرف دیگر از رابطه $T_2 = \gamma T_i$ استفاده می کنیم و می توانیم به دست آوریم که $T_2 > T_i$ است و این با فرض ما در سوال 18 که $T_2 > T_i$ است سازگار است.

فرایند ایزوباریک و برگشت پذیر (چون نقطه مداخله ندارد) ← از صورت اول

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

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{2R}{C_p - R} = \frac{2R}{2R - R} = 2$$

$$\rightarrow \frac{T_2}{300} = \left(\frac{2}{8}\right)^{\frac{2-1}{2}} = \sqrt{\frac{1}{4}} = \frac{1}{2}$$

$$T_2 = 150 \text{ K}$$

$$W = -\Delta u = -C_v (T_2 - T_1) = R (150 - 300) \Rightarrow W = -(150 \text{ K}) R$$

مقایسه مقادیر ایزوباریک :

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

$$dh = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T dP$$

↓
C_p

$$h = u + Pv$$

$$dh = du + PdV + VdP \rightarrow dh = Tds + vdp$$

$$du = Tds - PdV$$

$$\rightarrow \left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T = T \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T + v$$

$$dg = vdp - sdt$$

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

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

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

$$\begin{aligned} du &= \delta Q - \delta W \\ \delta Q &= Tds \\ \delta W &= PdV \end{aligned}$$

$$du = Tds - PdV$$

این رابطه را می توان از قانون اول
دردم آورد و یا می توانیم
فرایند برگشت پذیر ایزوباریک
که برای فرایند برگشت پذیر هم می توان
از این رابطه استفاده کرد.

هم‌زمانی از رابطه $dh = c_p dT$ برای محاسبه تغییرات آنتالپی موارد استفاده می‌کنیم؟

① در تمام فرایندهای فشار ثابت $dp = 0$ پس $dh = c_p dT$

② برای گاز ایده‌آل: $v = \frac{RT}{P} \rightarrow \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P}$

$v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = \frac{RT}{P} - T\left(\frac{R}{P}\right) = 0 \rightarrow dh = c_p dT$

③ فرایندهایی که فشار اولی باقی‌مانده باشد.

محاسبه تغییر انرژی داخلی:

$$du = c_v dT + \left[-P + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v\right] dv$$

هم‌زمانی از رابطه $du = c_v dT$ می‌توان برای محاسبه تغییرات انرژی داخلی استفاده کرد؟

① در تمام فرایندهای حجم ثابت $dv = 0$ $\rightarrow du = c_v dT$

② گاز ایده‌آل باید

③ برای سیالات تراکم‌ناپذیر $dv = 0$

④ فرایندهایی که حجم اولی و حجم نهایی آنها برابر است (مهرمنظری از آنها ممکن است همین $dv = 0$ تغییر حجم داشته باشند)

سوال ۶: گاز از معادله فاندروالس پیروی می کند این گاز را از یک فرایند ثابت از شرایط اول به شرایط ثانیه متراکم می کنیم تغییر در آنتالپی این گاز برابر است با:

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

$$dh = c_p dT + [v - T(\frac{\partial v}{\partial T})_P] dP$$

$$du = c_v dT + [T(\frac{\partial P}{\partial T})_v - P] dv$$

برای محاسبه dh نیاز داریم $(\frac{\partial v}{\partial T})_P$ داشته باشیم. این معادله حالت را با دو طرف نسبت به T و P می نویسیم.

$$(P + \frac{a}{v^2})(v - b) = RT \rightarrow (Pv^2 + a)(v - b) = RTv^2 \rightarrow$$

معادله نسبت P به v است. \rightarrow این از این رابطه می توانیم v را بدست آوریم پس $(\frac{\partial v}{\partial T})_P$ بدست می آید. ... می توانیم $(\frac{\partial P}{\partial T})_v$ را بدست آوریم و می دانیم:

$$\Delta h = \Delta u + \Delta(Pv)$$

$$\rightarrow du = c_v dT + [T(\frac{\partial P}{\partial T})_v - P] dv$$

$$\rightarrow du = 0 + [T \times \frac{R}{v-b} - \frac{RT}{v-b} + \frac{a}{v^2}] dv$$

$$\rightarrow du = (\frac{a}{v^2}) dv \rightarrow \Delta u = \int_1^2 \frac{a}{v^2} dv = a \left(-\frac{1}{v} \right) \Big|_1^2 = a \left(\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_2} \right)$$

$$\Delta h = \Delta u + \Delta(Pv) \rightarrow \Delta h = a \left(\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_2} \right) + P_2 v_2 - P_1 v_1$$

سوال ۶: (مهندسی نسبی - سوال ۱۷ سوال)

$$(P + \frac{a}{v^2})(v - b) = RT, \quad \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = ?$$

$$du = c_v dT + [T(\frac{\partial P}{\partial T})_v - P] dv$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = 0 + T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - P \rightarrow \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = \frac{a}{v^2}$$

فرانژ اکتان و خفگی

مثال: نظری از معادله فرانژ اکتان سردی می‌تواند به دست بیاید. شرط اول آنست که $c_p = c_v$ باشد. کار توانده برابر است با:

$$\Delta u = Q - W \rightarrow W = -\Delta u$$

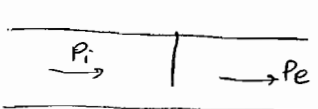
$$W = - \left[c_p (T_2 - T_1) + a \left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right) \right]$$

$$W = c_p (T_1 - T_2) + a \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right)$$

فرانژ اکتان یا خفگی:

فرانژ اکتان یا خفگی فرایند است که در آن فشار سیالی برابر شود این کاهش می‌دهیم. چون این کاهش فشار کاری تولید می‌کند.

این کار سردی است و برای برآورد نیاز به فرایند است. این فرایند با فرایند است و با افزایش آن در هر دو طرف است.



مثلاً وقتی سیالی درون لوله جریان دارد و مانع در مسیر جریان سیال وجود دارد. یا مثلاً لوله‌ای می‌شود که یک شیب منفی دارد یعنی از سمت راست به سمت چپ لوله قرار دارد و باعث بریده شدن می‌شود.

$$P_e < P_i$$

$$S_e > S_i$$

$$V_e > V_i \text{ حجم درجه}$$

$$P_e < P_i$$

$$Q = 0$$

$$W = 0$$

$$V_e > V_i$$

$$h_i = h_e$$

چون فشار کم است پس حجم درجه افزایش و دانسیته کاهش می‌یابد.

چون کاهش فشار آن انجام شده پس سیال فرصتی برای تبدیل انرژی به صورت فرانژ اکتان آریا است.

قانون لاول را برای این سیستم باز می‌نویسیم.

$$Q + \left(h_i + \frac{V_i^2}{2} \right) = W + \left(h_e + \frac{V_e^2}{2} \right)$$

$$\rightarrow h_i + \frac{V_i^2}{2} = h_e + \frac{V_e^2}{2}$$

با وجود آنست $\frac{V_i^2}{2}$ و $\frac{V_e^2}{2}$ با هم برابر نیستند اما چون $\frac{V_i^2}{2}$ در سمت راست h_i و h_e قابل جبران است.

اکنون یک فرایند آنتالپی ثابت است.

$$h_i = h_e \rightarrow \Delta h_{so} \xrightarrow{\text{کار ایصال}} c_p \Delta T = 0 \rightarrow \Delta T = 0 \rightarrow T_i = T_e$$

در اقصای کار ایصال در تغییر نمی‌کنند.

برای سیال‌های واقعی از ضریب زورل - تامسون برای مشخص کردن تغییرات در اقصای کنیم $(\frac{\partial T}{\partial P})_h$ در اقصای را

صورت $(\frac{\partial T}{\partial P})_h$ در دو قسم صحت اقصای و اینر آنتالپی ثابت است.

$$\mu_{jt} = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_h$$

$$\mu_{jt} > 0 \xrightarrow{\Delta P < 0} \Delta T < 0 \rightarrow T_e < T_i$$

در μ_{jt} در هر دو طرف اقصای سردتر شود

$$\mu_{jt} < 0 \xrightarrow{\Delta P < 0} \Delta T > 0 \rightarrow T_e > T_i$$

در μ_{jt} منفی سیال در هر دو طرف اقصای گرم‌تر شود

$$\mu_{jt} = 0 \rightarrow \Delta T = 0$$

* برای گازهای ایده‌آل ضریب زورل - تامسون همواره منفی است.

مکانی که ضریب زورل - تامسون :
 تقسیم در هر دو طرف اقصای آنتالپی تغییر نمی‌کنند

$$dh = c_p dT + \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \right] dP$$

$$c_p dT = - \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \right] dP$$

$$\mu_{jt} = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_h = \frac{v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P}{-c_p}$$

$$\rightarrow \mu_{jt} = \frac{v \left[1 - T \cdot \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \right]}{-c_p}$$

$$\rightarrow \mu_{jt} = \frac{v(1 - \beta T)}{-c_p}$$

$$\mu_{jt} = 0 \xrightarrow{\text{کار ایصال}} \left| \beta \text{ گازهای ایده‌آل برابر } \frac{1}{T} \text{ است} \right|$$

$$\beta = 0 \rightarrow \text{برای سیالات تراکم‌ناپذیر} \rightarrow \mu_{jt} = \frac{-v}{c_p}$$

برای سیالات تراکم‌ناپذیر ضریب زورل - تامسون همواره منفی است
 $\mu_{jt} < 0 \xrightarrow{\Delta P < 0} \Delta T > 0$
 در سیالات تراکم‌ناپذیر در هر دو طرف اقصای گرم‌تر شود

مسئله: گاز از حالت $P(V-b) = RT$ پیروی می‌کند. در این گاز درک فرادماستون:

مسئله: گاز از حالت

$$\mu_{jt} = \frac{v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P}{-c_p} = \frac{v - T \left(\frac{R}{P} \right)}{-c_p} = \frac{\frac{RT}{P} + b - \frac{RT}{P}}{-c_p}$$

۱) برای $T > 0$

۲) $T = 0$

۳) $T < 0$

۴) به همین کارشما را در

$$\mu_{jt} = \frac{b}{-c_p} \rightarrow \mu_{jt} < 0 \rightarrow \langle T \rangle > 0$$

در $T > 0$ پیروی می‌کند

مسئله ۲: μ_{jt}

$$\frac{\partial h}{\partial P} = -aT^2 \rightarrow \mu_{jt} = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_h = ?$$

$$dh = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial h}{\partial P} \right)_T dP$$

$$dh = c_p dT - aT^2 dP \quad \left\{ \begin{array}{l} h = \text{const} \\ c_p dT = aT^2 dP \end{array} \right.$$

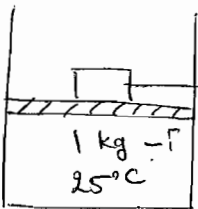
$$\mu_{jt} = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_h$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_h = \frac{aT^2}{c_p}$$

در این سیستم های فازی:

بررسی منحنی $T-V$ برای سیالات (صیقات) مایع:

(به طرز خاص برای آب بحث می‌کنیم):



این ذرات را
۱ kg - ۲۵°C
۱ - مایع است

$$v_1 = \frac{V_1}{m_1}$$

به سیستم حرارت می‌دهیم و در نهایت مایع در

(برای صیقات از آنجایی که حجم برابر اولیون (در ضمن کم است) آنگاه حرارت می‌دهیم

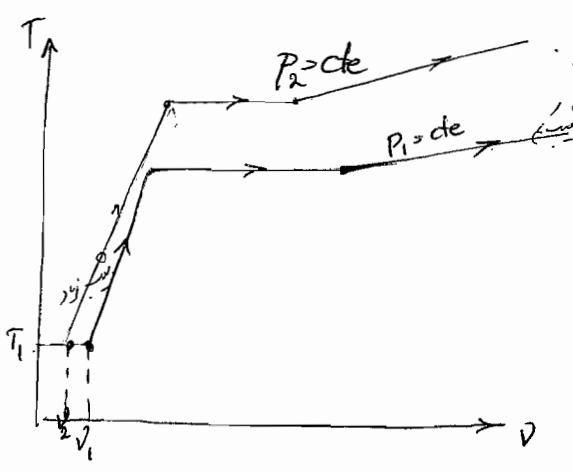
که اولیون صواب ظاهر می‌شود.

باعث شایع می‌شود که با یک صواب در برابر است

در این نقطه به مایع تقریبی 100°C است پس 100°C (در مسأله با فشار متناهی است و)

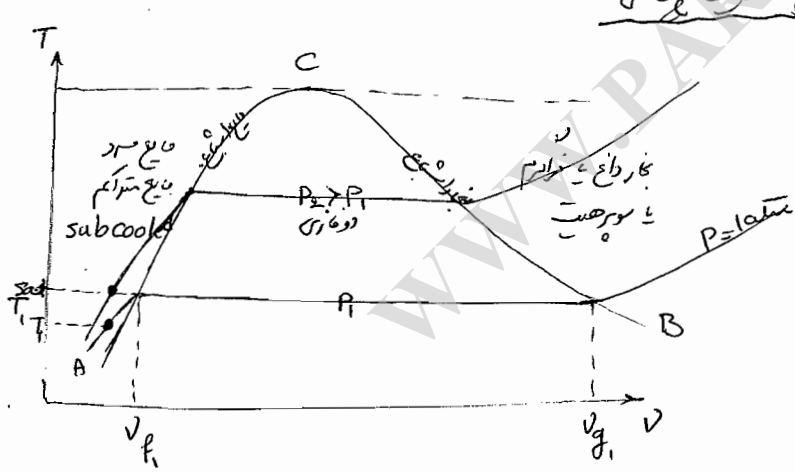
فشار شایع در 100°C برابر است

اگر فرایند ولت دهر را همزمان لوله دهریم اما تغییر دهنده و این ولت صورت تبخیر می شود و حجم ویژه افزایش می یابد
 به نقطه ای می رسیم که در آن آخرین قطره مایع تبخیر می شود این نقطه را بخار اشباع می نامیم
بخار اشباع می نامیم که یک قطره مایع در قابل است



اگر ولت دهر را با زخم لوله دهریم بخار اشباع به بخار سوپر هیت تبدیل می شود.
 این فرایند یک فرایند ف ارت است.
 $P = \frac{W}{A}$ چون فرجه را تغییر داده ایم و

حال همین کار را با فرجه های بیشتر انجام می دهیم بین فرجه های بیشتر را افزایش داده ایم پس حجم ویژه لوله کمتر می شود
 دوباره سیستم را ولت می دهیم.
برای تمام مدار خالص با افزایش ف ارت، بخار اشباع افزایش پیدا می کند
 یعنی با افزایش ف ارت، نقطه جوش افزایش می یابد



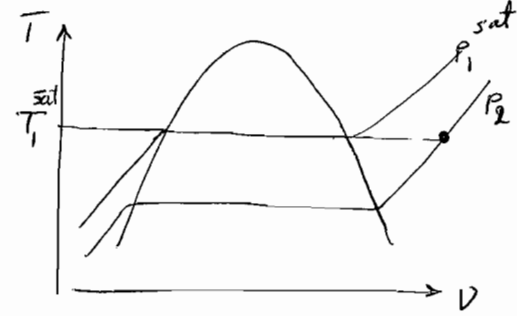
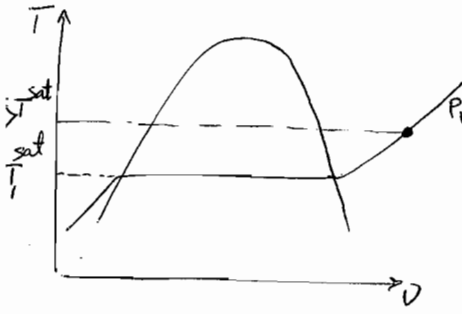
اگر از ف ارت را در ف رده های مختلف انجام دهیم
 نقاط مایع اشباع و بخار اشباع در ف رده های
 مختلف بدست می آید و دردی نمودار T-v
 رسم کنیم چنین منحنی بدست می آید

نقاطی که روی منحنی AE قرار دارند نشان دهنده مایع اشباع هستند
 ~ ~ ~ ~ ~ CB ~ ~ ~ ~ ~ بخار اشباع ~
 ~ ~ ~ ~ ~ ACB ~ ~ ~ ~ ~ دو فاز هستند

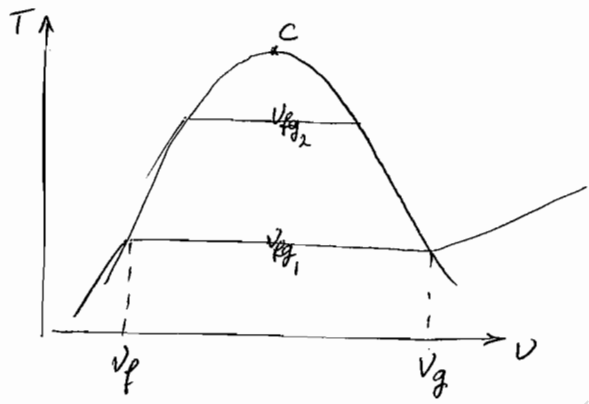
مانند یک فشار دهنده در ف رده های اشباع می یابد مایع سرد یا subcooled برود
 به بیان دیگر:
 اگر یک دهنده ف ارت ف ارت اشباع بالاتر بود مایع سرد یا subcooled برود.
 $P_2 > P_1^{sat} : T_1^{sat}$

اگر در یک فشار خاص ما از دمای اشباع بالاتر باشد بخار داغ یا سوخت داریم
 یا به بیان دیگر:

اگر در یک دمای خاص ما کمتر از فشار اشباع باشد بخار داغ یا سوخت داریم



$$P_2 < P_1^{sat}$$



$$v_{fg} = v_g - v_f$$

تقسیم حجم در هر دو بخار و مایع

حجم در آنرا می دانند و v_{fg} کم می شود

	$s_g - s_f$	$u_g - u_f$	$h_g - h_f$	v_g	v_{fg}	h_{fg}	u_{fg}	s_{fg}	کف می یابند
	"	"	"	"	"	"	"	"	"
	"	"	"	"	"	"	"	"	"
	"	"	"	"	"	"	"	"	"
	"	"	"	"	"	"	"	"	"
	"	"	"	"	"	"	"	"	"
	"	"	"	"	"	"	"	"	"
	"	"	"	"	"	"	"	"	"
	"	"	"	"	"	"	"	"	"
	"	"	"	"	"	"	"	"	"

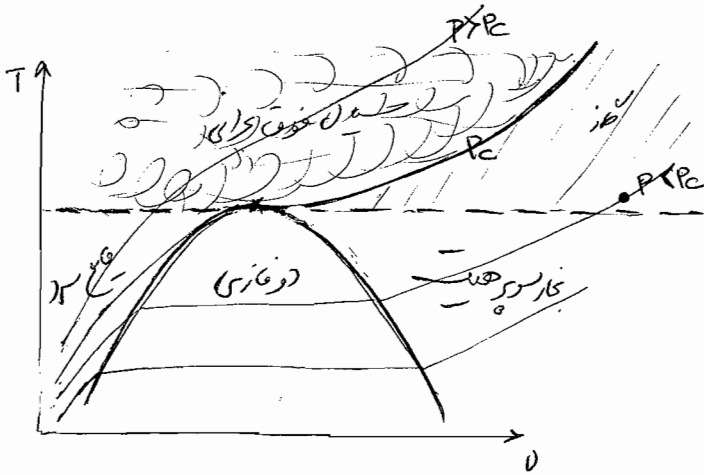
در نقطه بحرانی همه در آنرا می دانند و v_{fg} کم می شود

در نقطه بحرانی همه در آن تقابل بخار و مایع وجود ندارد در بالاتر از نقطه بحرانی به هیچ عنوان تقابل بخار و مایع را در کنار هم نمی توانیم داشت

در بالاتر از فشار بحرانی حجم ثابت داریم آب نمی جوشد

نقطه بحرانی، شو نقطه ای است که در آن فرایند تبخیر در فشار ثابت وجود ندارد

- $T_c = 126 \text{ K}$ - بحرانی دما
- $P_c = 3.4 \text{ MPa}$ - بحرانی فشار



$$\left. \begin{array}{l} P < P_c \\ T > T_c \end{array} \right\} \rightarrow \text{گاز}$$

$$N_2 \mid \begin{array}{l} T_c = 126 \text{ K} \\ P_c = 3.4 \text{ MPa} \end{array} \quad \text{مثال ازت}$$

$$N_2 \mid \begin{array}{l} T = 25^\circ \text{C} > T_c \\ P = 0.1 \text{ MPa} < P_c \end{array}$$

• به ازت در شرایطی که به صورت گاز است ←

$$\left. \begin{array}{l} P > P_c \\ T > T_c \end{array} \right\} \rightarrow \text{سول فوق بحرانی}$$

کیفیت یا عبار:

در مخلوط‌های دو فاز برای نشان دادن مقدار بخار در مخلوط از پارامتری به نام کیفیت (x) استفاده می‌کنیم.

• کیفیت ترکیب جرمی است نه حجمی

$$x = \frac{m_g}{m_f + m_g}$$

$$m_f = 0 \rightarrow x = 1 \quad \text{بخار اشباع}$$

$$m_g = 0 \rightarrow x = 0 \quad \text{مایع اشباع}$$

• اگر M یک خاصیت ترمودینامیکی برای مخلوط دو فاز باشد:

$$M = x M_g + (1-x) M_f$$

$$M = x (M_g - M_f) + M_f$$

$$M = M_f + x M_{fg}$$

مثال: در داخل مخزن به حجم 1 m^3 ، 100 kg از مخلوط دو فاز یک ماده فرضی وجود دارد. در شرایط استاندارد $v_g = 0.02 \frac{\text{m}^3}{\text{kg}}$ و $v_f = 0.005 \frac{\text{m}^3}{\text{kg}}$ است. چه جرمی از محصولات این مخزن بخار می‌دهد؟
 همچنین چه جرمی از این مخزن توسط بخار می‌دهد؟

- $M_f < M < M_g \longrightarrow$ دو فاز
- $M = M_f \longrightarrow$ مایع اشباع
- $M = M_g \longrightarrow$ بخار اشباع
- $M > M_g \longrightarrow$ بخار سوپرهیت
- $M < M_f \longrightarrow$ مایع سرد

$x = \frac{M - M_f}{M_g - M_f} = \frac{M - M_f}{M_g - M_f} = \frac{V - V_f}{V_g - V_f} = \frac{0.01 - 0.005}{0.02 - 0.005} = \frac{1}{3}$

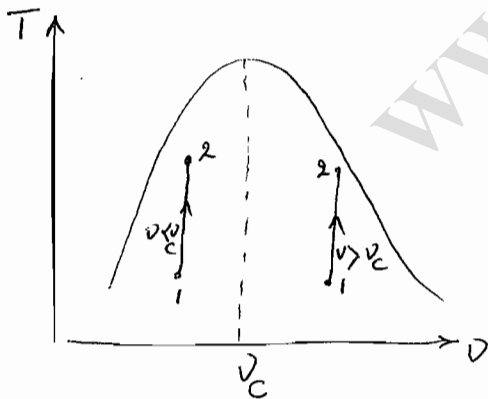
$v = \frac{V}{M} = \frac{1}{100} = 0.01 \text{ m}^3/\text{kg}$

$x = \frac{1}{3} = \frac{m_g}{m_{\text{total}}} = \frac{m_g}{100} \longrightarrow m_g = 33.3 \text{ kg}$
 $m_f = 66.6 \text{ kg}$

$v = \frac{V}{M} \longrightarrow v_f = \frac{V_f}{M_f} \Rightarrow 0.005 = \frac{V_f}{66.6} \longrightarrow V_f = 0.333 \text{ m}^3$

$v_g = 1 - v_f = 0.666 \text{ m}^3$

مثال: در داخل مخزن صلب مخلوط دو فاز از یک ماده ای وجود دارد. خصوصیات فزونی را حرارت می دهیم. سطح مایع در فزون:



- (۱) سطح مایع می آید.
- (۲) بالا می رود.
- (۳) تغییر نمی کند.
- (۴) به حجم فزون بستگی دارد.

$v = \frac{V}{M} \longrightarrow$ حجم فزون صلب ثابت
 \longrightarrow جرم فزون ضایع می شود

فراوانی $v < v_c$ است. حال ممکن است $v > v_c$ یا $v = v_c$ باشد.

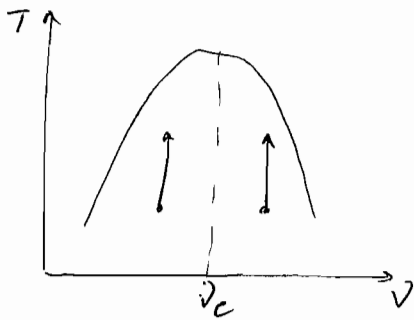
اگر حرارت دهنی را ادامه دهیم به منطقه مایع اشباع نزدیک تر می شویم $\longrightarrow v < v_c$ اگر $(T \text{ زیاد می شود و } P \text{ زیاد شود})$

در نتیجه مقدار مایع زیاد می شود و کیفیت کم می شود \longrightarrow سطح مایع در فزون بالا می رود.

کیفیت کم تر است \longrightarrow بخار از آن جدا می شود و مایع کم می شود \longrightarrow در P و T زیاد می شود \longrightarrow حرارت دهنی $\longrightarrow v > v_c$ اگر سطح مایع پایین می آید.

در نقطه بود تخزن به توان است زیرا نمی توانیم تضاد کنیم چون به نوع مان هم بستگی دارد.
 اگر در تخزن غیر عادی نقطه بود و نه به اندازه بسیار ناچیز برداشته می شود یعنی تغییر لا بیلر، چرخ است و پس فرایند
 از این ق روگه هست و روی منفی بخار اشباع انجام می شود.

سوال ۲۲ صفحه ۷۱ مجموعه سوالات
 کیفیت ممکن است کم شود یا زیاد شود
 نرینه ۴



نقطه اولیه
 بستگی به
 کیفیت
 اولیه دارد.

بخارن سال ۸۴ سوال ۴ صفحه ۲۸۵ مجموعه سوالات نرینه ۳

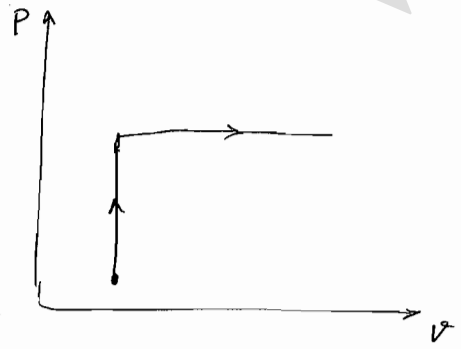
باع سوپر هیت : یعنی که در یک فشار ثابت در آن از دمای اشباع بالاتر رود و در صواب بخار در واقع ظاهر
 نشود مابقی را با سوپر هیت می نامیم.
 یعنی که در یک فرایند در آن از دمای اشباع بالاتر رود

۹

صفحه ۲۸۴ سال ۸۳ بخارن سوال ۲۱

$$\left. \begin{matrix} P_i < P_e \\ T_i < T_e \end{matrix} \right\} \rightarrow \text{سگار}$$

صفحه ۴۷ سال ۸۲ مهندسی نسبی سوال ۴۴



نرینه ۱
 ابتدا حجم چارت دهیم فرایند حجم ثابت ضولهیم داشت
 تا زمانی که فشار داخل به سطح برسد و بعد از آن حجم
 چارت دهیم حال دیگر فشار ثابت است و حجم شروع
 به افزایش می کند.
 چون وزن پستون ثابت است

صفحه ۲۲۲ سوال ۴۶ نرینه ۳
 " " سوال ۴۷ نرینه ۳
 " " سوال ۴۸

$$P_i = \sqrt[3]{1^2 \times 65} = \sqrt[3]{65} \approx 4$$

$$P_e = \sqrt[3]{1 \times 65^2} = 16$$

صفحه ۲۲ سوال ۱۹ :

برای ۴۴۰۰۰ حضوریت اول آزمون مثبت دارند به خود حلیم و همچنین اگر حضوریت حاضر از ما حضوریت اول آزمون منفی دارند.

$$M_{jt} \gamma_0 \xrightarrow[\text{تست}]{\Delta P_{jt}} \Delta T_{jt} \rightarrow \bar{T}_e \text{ و } T_i$$

نیز

صفحه ۲۲ سوال ۵۲ :

WWW.PARSPHD.COM

فرایندهای تقطیر فاز برشفت پذیر داخل هستند.

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

معادله کلوسیون

معادله کلوسیون را برای فرایند انجام دهنده بنویسیم.

$$\frac{dP}{dT} = \frac{H^L - H^S}{T(V^L - V^S)}$$

باید به یاد داشته باشیم که به مایع تبدیل شود پس: $H^L > H^S$ → صورت کسر مثبت است.
 اگر ما در دایره انجماد افزایش حجم پیدا کند آنگاه: $V^S > V^L$ → (منفی کسر منفی) آنگاه $\frac{dP}{dT}$ برای فرایند انجماد منفی است (رشد منفی شماره ۱ در قسمت TB منفی است).
 ولی اگر ما در دایره انجماد کاهش حجم پیدا کند آنگاه: $V^L > V^S$ → (صورت کسر مثبت) آنگاه $\frac{dP}{dT}$ برای فرایند انجماد مثبت است.

دمای نقطه سه گانه آب 0.01°C است. نقطه ذوب انجماد آب 0°C است.
 در نمودار نقطه ذوب برای یک ماده دمای نقطه سه گانه با دمای انجماد خیلی به هم نزدیک است. چو این اتفاق افتاد؟

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta P}{\Delta T} = \frac{P_2 - P_1}{T_2 - T_1} = \frac{101.3 - 0.613}{0 - 0.01} \approx 10000$$

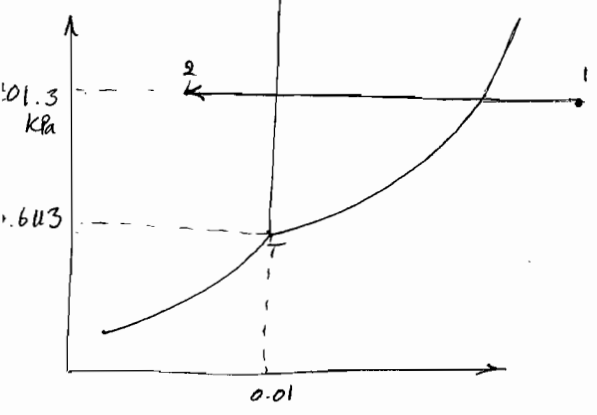
چون رشد منفی انجماد خیلی خیلی زیاد است با تقطیر فشار در دمای خیلی خیلی کم تقطیر می کند.

آب فرودمان است نه گرمای بخار بخار خیلی زیاد است و تقطیر حجمی برابر انجماد خیلی کم است و $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$ خیلی کوچک.
 پس رشد منفی انجماد آب در نمودار P-T خیلی زیاد است.

سوال: در یک شب سرد زمستان دمای هوا به زیر صفر تنگ می کند. فرایند تقطیر فاز را طبق موجودات آب در این شرایط به شما می گویم؟

- ۱- از بخار به مایع
- ۲- از بخار به جامد (انجماد بخار)
- ۳- از بخار به مایع به جامد
- ۴- در این شرایط تقطیر فاز امکان پذیر نیست.

نقطه برای آب منحنی انحراف در نسبت عبور دارد.



وزن قیاسی جرم از P_1 در سرد شدن هوا در فرآیند تبدیل
 در هر دو حالت هوا اول تبدیل به مایع می شود بعد به زیر رسی
 می رسد به جرم تبدیل می شود.

مثل درت 0.4 kPa به یک ماه بیخ حرارت می دهیم. چه فرایندی اتفاق می افتد؟
 در فشارهای پایین تر از نقطه سه گانه جرم تقطع می شود.

- صنف 71 مصوبه سوالات سوال 41 :

گزینه 4 درست است.

- صنف 72 مصوبه سوالات سوال 42 :

- صنف 100 مصوبه سوالات سوال 43 :

تأثیر در انبساط: در افزایش دما در آن فشارها بین کره ها افت می کند
 گزینه 2 درست است.

هوا - بیخ نمی زند چون سستی به جرم مخزن دارد.

- صنف 154 مصوبه سوالات سوال 41 :

گزینه 4 درست است.

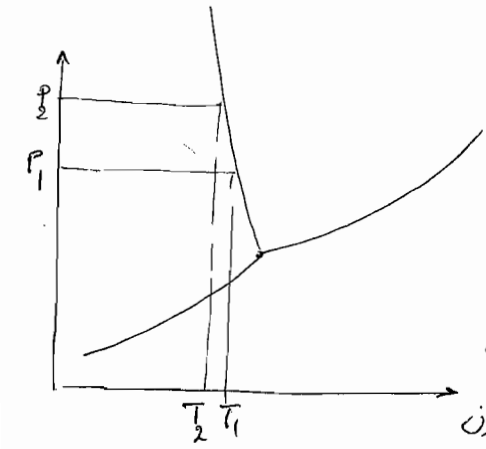
- صنف 322 مصوبه سوالات سوال 41 :

گزینه 1 درست است.

- صنف 341 مصوبه سوالات سوال 43 :

با افزایش فشار برای آب جرم نقطه ذوب و انجماد کاهش می یابد پس نیاز به سرمای
 بیشتر در گرم کردن آنجا در سخت گرمی بود و زوب را کمتر صورت می گیرد چون
 در آن کمترین دما می شود و نیاز به حرارت دهی کمتری داریم.

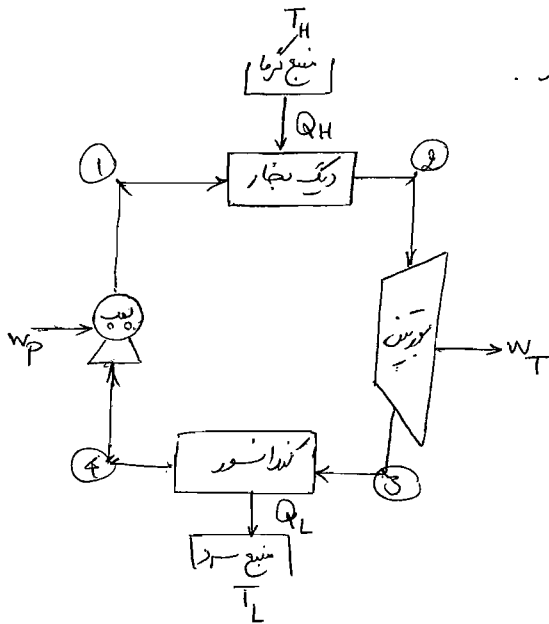
گزینه 1 درست است.



موتور حراری :

مصنوعه‌های از تجهیزات فراپیدا است که از کارهای سرد و در حال آن کار تولید می‌کنند.

منبع گرم منبع است که حرارت را از دست دهد و این تغییر نمی‌کند.



منبع سرد منبعی است که حرارت را بگیرد و این تغییر نمی‌کند.

سیال فعال بسیار است که در داخل سیل می‌چرخد فقط تغییرات غیر قابل مشاهده می‌کند.

دیک فراپیدا می‌کند :

$$\oint \delta Q = \oint \delta W$$

$$(+ Q_H) + (- Q_L) = W_T - W_P = W_{net}$$

$$\Rightarrow W_{net} = Q_H - Q_L$$

$$\eta_{انرژی} = \frac{W_{net}}{Q_H} \Rightarrow \eta = \frac{Q_H - Q_L}{Q_H} \Rightarrow \eta = 1 - \frac{Q_L}{Q_H}$$

چرخه‌های انرژی یک موتور حراری به کار می‌رود.

دایره‌های حرارتی زمانی کار می‌کنند که برکت پذیرند و یک سیل زمانی برکت پذیر است که تمام فرایندهای درون آن برکت پذیر باشند.

* موتور حراری برکت پذیر را موتور حراری کارنو می‌نامیم. دو موتور حراری کارنو فرایندهای زیر صورت می‌گیرند.

- 1-2: سیال فعال به طور انزوتروپال و برکت پذیر طرف جذب می‌کند. آنتالپی
- 2-3: سیال فعال به طور آدیباتیک و برکت پذیر منبسط می‌شود. آنتالپی
- 3-4: سیال فعال به طور انزوتروپال و برکت پذیر طرف از دست می‌دهد. آنتالپی
- 4-1: سیال فعال به طور آدیباتیک و برکت پذیر (انزوتروپیک) منبسط می‌شود. آنتالپی

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

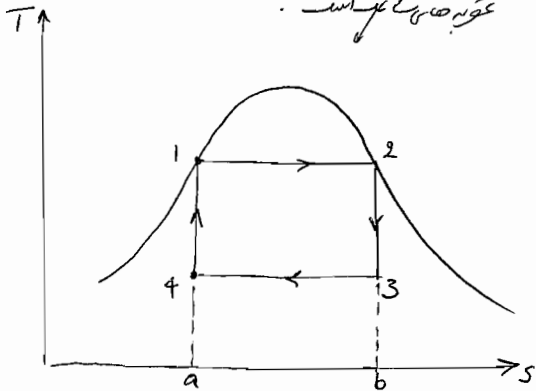
موتور کارنو

$$\frac{T_H}{T_L} = \frac{Q_H}{Q_L}$$

فقط و فقط دو موتور حراری کارنو می‌توان نوشت

جهت فرض موتورهای حرارتی در جهت حرکت
عکس‌گانه است.

منحنی T-S برای موتور حرارتی کارنو:



در شکل کارنو فرض می‌شود و در دوس به لپ دوغاری است (دو غازی که مقدار مایع بیشتر است).

(تمام نقاطی که در مورد منحنی T-S قسمتی در مورد که آسم برقرار است) این برای موتور حرارتی کارنو منحنی T-S یک مستطیل است. Q_H در این تصویر در هر یک از مایع است یعنی رانندگی با تغییر دما.

$$\Delta S_{1 \rightarrow 2} = \int \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T_H} \int \delta Q = \frac{Q_H}{T_H} \Rightarrow Q_H = T_H \cdot \Delta S_{1 \rightarrow 2}$$

در فرآیندهای برگشت پذیر مساحت زیر منحنی T-S برابر است با انرژی تبدیل شده.

$$Q_H = \int_{ab21a}$$

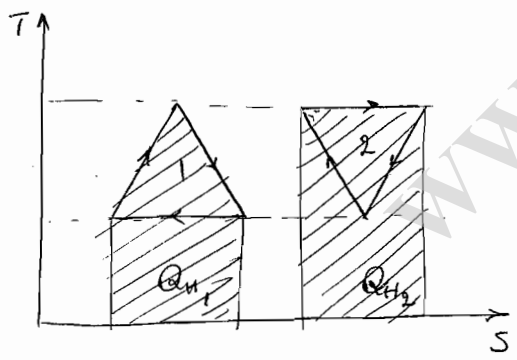
$$Q_L = \int_{ab34a}$$

$$\rightarrow W_{net} = Q_H - Q_L = \int_{12341}$$

در منحنی T-S

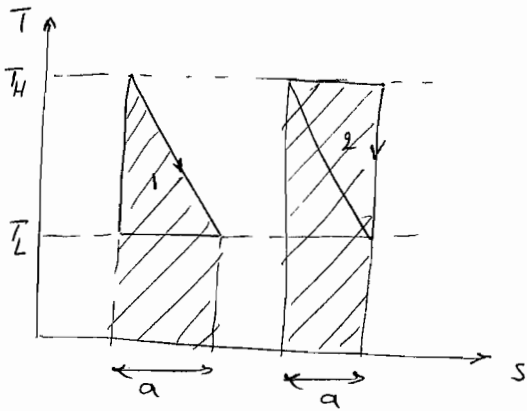
در شکل فرض بر آنست که مساحت شکل مستطیل مساوی است با کار خالص شکل.

مثال: کدامیک از موتورهای زیر در مورد موتورهای حرارتی برگشت پذیر نشان داده شده در شکل صحیح می‌باشد؟



- 1) $T_1 > T_2$
- 2) $T_2 > T_1$
- 3) $T_1 = T_2$
- 4) هر دو T_H و T_L برابر.

کار خالص هر دو شکل برابر است پس W_{net} مساحت شکل مستطیل است.
 Q_H بیشتر مساحت زیر منحنی است با توجه به شکل.
 $W_{net1} = W_{net2}$
 $Q_{H2} > Q_{H1}$
 $\eta = \frac{W_{net}}{Q_H} \rightarrow \eta_1 > \eta_2$



نسبت: $\frac{\eta_1}{\eta_2}$ وقتی $T_H \rightarrow \infty$ برابر است با:

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{\frac{W_{net1}}{Q_{H1}}}{\frac{W_{net2}}{Q_{H2}}} = \frac{W_{net1} \cdot W_{net2}}{Q_{H1} \cdot Q_{H2}} \quad \begin{matrix} (1) \\ (2) \\ (3) \\ (4) \end{matrix}$$

$$\Rightarrow \frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{T_H \cdot a}{T_L \cdot a + \left(\frac{T_H - T_L}{2}\right) a} = \frac{2T_H}{T_H + T_L}$$

بروز حل عمی مکان این سوال را
جواب در چون جوت سانه
جوت تقسیم $\eta_1 > \eta_2$

$$\Rightarrow \frac{\eta_1}{\eta_2} = 2$$

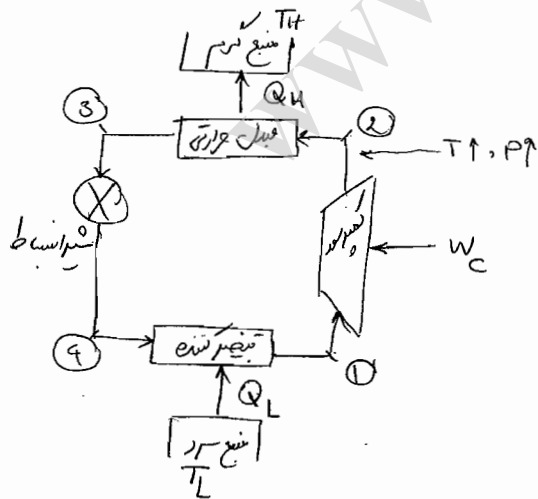
$$T_H \rightarrow \infty$$

$$\Rightarrow \frac{\eta_1}{\eta_2} = 2$$

$$T_L \rightarrow 0$$

سیکل ریفریژاسیون یا تبریدی

مجموعه‌ای از تجهیزات فرایندی است که از ما کار می‌گیرد تا ما را از منبع سرد به منبع گرم منتقل کند.



برای سیکل تبریدی ضریب عملکرد تعریف می‌کنیم:

$$\beta = COP$$

coefficient of performance

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

$$\oint \delta Q = \oint \delta W$$

$$Q_L - Q_H = -W_C \Rightarrow W_C = Q_H - Q_L$$

$$\Rightarrow \beta = \frac{Q_L}{Q_H - Q_L}$$

بهترین حالت برای سیکل تبریدی این است که کاری روی کپسور انجام ندهد و در همان حالت محیط سرد به گرم منتقل شود.

$$W_C = 0 \xrightarrow{Q_L \neq 0} \beta = \infty$$

بهترین حالت اینست که کپسور کاری نکرده و در همان حالت محیط سرد

$$W_C \neq 0 \xrightarrow{Q_L = 0} \beta = 0$$

همه ضریب عملکرد در این فصل بیشتر از این هستند که بهترین است

$$\Rightarrow 0 < \beta < \infty$$

ما گرمی صرف عملکرد زمان است که سیکل برگشت پذیر باید. یعنی تمام فرایندهای آن برگشت پذیر باشند. بعضی برگشت پذیر را بعضی کار نمی‌نمایم.

R در بعضی کارنو فرایندهای زیر

- (K) تکانه در کپسور به شکل برگشت پذیر (انزو تروپیک)
- (T) دفع حرارت از سیال فعال در سبیل حرارتی به شکل انزو تروپیک و برگشت پذیر
- (S) انبساط در شرایط انبساط به شکل برگشت پذیر (انزو تروپیک)
- (A) جذب حرارت در بعضی کسب به شکل انزو تروپیک و برگشت پذیر

$$\beta_{\text{Carnot}} = \frac{T_L}{T_H - T_L}$$

$$\leftarrow \frac{Q_H}{Q_L} = \frac{T_H}{T_L}$$

فقط و فقط در بعضی سیکل تبریدی کارنو می‌توان نوشت

(*) سوال: از چه سبب در سیکل تبریدی می‌توان استفاده کرد؟

بهترین و گرمی همان سیکل تبریدی این است که ضریب رول با مسوول آن مابود است.

ما کم می‌شود $\Delta T < 0$ \rightarrow انبساط \rightarrow if $\mu_{JT} > 0$

همه ما بعد از عبور از شیر انبساط کمتر شود برای بعضی Q_L بیشتری می‌گذرد و β بیشتر می‌شود و بعضی بهتر می‌شود.

(*) راندهای موقد حرارتی کارنو به نوع سیال فعال بستگی ندارد.

- صفحه ۱۲۴ مصوبه سوالات سوال ۴۷.

$$\beta = \frac{Q_L}{Q_H - Q_L} = \frac{500}{750 - 500} = 2$$

گزینه ۲

بین تمام موتورهای ولاری که در محدوده دماهای ثابت T_H و T_L کار می کنند، رانندگی موتور حرارتی کارنو از همه بیشتر است.

$$\eta_{\text{cycle}} = \frac{W_{\text{net}}}{Q_H}$$

$$\eta_{\text{carnot}} = 1 - \frac{T_L}{T_H}$$

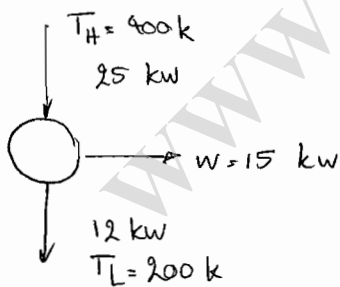
$\eta_{\text{cycle}} < \eta_{\text{carnot}} \rightarrow$ امکان پذیر نیست (نیز)
 $\eta_{\text{cycle}} > \eta_{\text{carnot}} \rightarrow$ غیر ممکن
 $\eta_{\text{cycle}} = \eta_{\text{carnot}} \rightarrow$ امکان پذیر در حد (نیز)

بین تمام سیکل های ترمودینامیکی که در محدوده دماهای ثابت T_H و T_L کار می کنند، عملکرد سیکل ترمودینامیکی کارنو از همه بیشتر است.

$$\beta_{\text{carnot}} = \frac{T_L}{T_H - T_L}$$

$$\beta_{\text{cycle}} = \frac{Q_L}{Q_H - Q_L}$$

$\beta_{\text{cycle}} < \beta_{\text{carnot}} \rightarrow$ امکان پذیر نیست (نیز)
 $\beta_{\text{cycle}} > \beta_{\text{carnot}} \rightarrow$ غیر ممکن
 $\beta_{\text{cycle}} = \beta_{\text{carnot}} \rightarrow$ امکان پذیر در حد (نیز)



مسئله ۷۱ مصوبه سوالات سوال ۹۸:

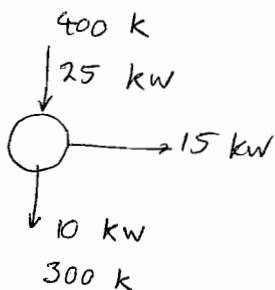
$$\eta_{\text{carnot}} = 1 - \frac{T_L}{T_H} = 1 - \frac{200}{400} = 0.5$$

$$\eta_{\text{cycle}} = \frac{W_{\text{net}}}{Q_H} = \frac{15}{25} = 0.6$$

$\eta_{\text{cycle}} > \eta_{\text{carnot}} \rightarrow$ قانون دوم ترمودینامیک نقض می شود غیر ممکن

$$\int \delta Q = \int \delta W \rightarrow (+25) + (-12) = 15$$

$13 \neq 15 \rightarrow$ قانون اول ترمودینامیک نقض می شود



مسئله ۱۲۹ مصوبه سوالات سوال ۹۱:

$$\eta_{\text{carnot}} = 1 - \frac{300}{400} = 0.25$$

$$\eta_{\text{cycle}} = \frac{W_{\text{net}}}{Q_H} = \frac{15}{25} = 0.6$$

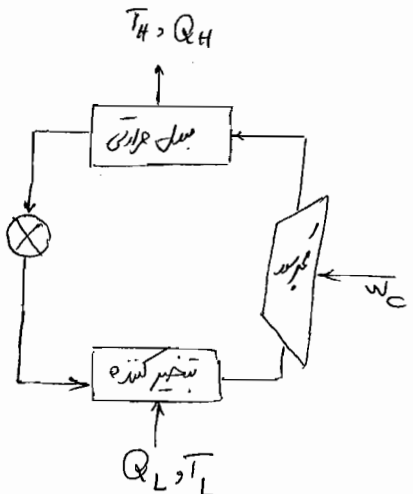
$\eta_{\text{cycle}} > \eta_{\text{carnot}} \rightarrow$ غیر ممکن

ساز کولن - غلظت

موتور حرارتی نمی‌توان ساخت که تنها از یک منبع حرارتی بگیرد و بدون تبادل حرارت با منبع سرد دیگری کار نکند.
به عبارت دیگر نمی‌توان موتور حرارتی ساخت که باردهی آن 100٪ کار کند. چون Q_L همواره مخالف صفر است.

ساز کولن

نمی‌توان هیچ‌چیزی ساخت که بدون کار درونی عمل کند یعنی در فضای کار تغییر دهنده هیچ‌چیز هم نیست تا این سلفه
با صرف عملگر نه‌تواند امکان پذیر نیست.



بافت حرارتی
 اگر هدف از یک سیکل ترمودینامیکی انتقال Q_L و ایجاد سردی باشد
 باید فضای داریم.
 اگر هدف از یک سیکل ترمودینامیکی انتقال Q_H و ایجاد گرمی باشد
 باید حرارتی داریم.
 باید حرارتی از نظر ساختار شبیه به فضای است.

ضریب عملکرد بافت حرارتی

$$\beta' = \frac{Q_H}{W_C} = \frac{Q_H}{Q_H - Q_L}$$

حجم β بزرگتر باشد $\leftarrow Q_H$ بزرگتر است و در نتیجه بسترهای ایجاد کرده و باید حرارتی بهتر داریم.

بافت حرارتی داریم با ضریب عملکرد 0.75. آیا این بافت خوب است یا بد؟

$$\beta' - \beta = \frac{Q_H}{Q_H - Q_L} - \frac{Q_L}{Q_H - Q_L} = 1$$

$\beta < \infty \rightarrow \beta' < \infty$
 $\beta' = 1 + \beta$

ضریب عملکرد بافت حرارتی از ضریب عملکرد فضای که بین همین دو رو کار می‌کند 1 واحد بیشتر است.
 لذا تغییر ساختار بافت حرارتی با ضریب عملکرد کوچکتر از 1 امکان پذیر نمی‌باشد.

اگر یک موتور حرارتی برقی با تمام فرایندها برقی نباشد و تمام فرایندهای آن برقی نباشد
 تمام فرایندهای انجام شده یک موتور حرارتی برقی است به بیجا بودن موتور برقی با تمام
 برای یک موتور برقی $\beta' = \frac{T_H}{T_H - T_L}$ است.

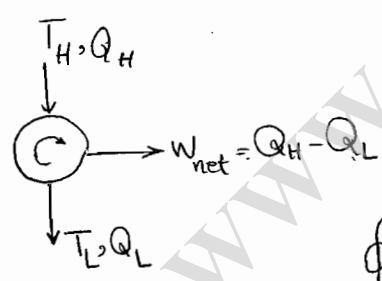
سوال: از یک موتور حرارتی برای گرم کردن یک اتاق در زمستان استفاده می‌کنیم. دمای اتاق 25°C و دمای محیط 5°C می‌باشد. تلفات حرارتی از اتاق 20 kW است. اگر بخواهیم دمای اتاق را در 25°C ثابت نگه داریم
 حداقل توان مصرفی موتور حرارتی چقدر است؟



چون تلفات حرارتی از اتاق 20 kW است پس باید به آن گرمای معادل 20 kW بدهیم تا دمای آن ثابت بماند پس موتور حرارتی می‌تواند $Q_H = 20\text{ kW}$ را به اتاق بدهد.
 موتور حرارتی مصرف کننده است پس حداقل توان مصرفی آن 20 kW است که برقی است.

$$\beta' = \frac{T_H}{T_H - T_L} = \frac{25 + 273.15}{25 - (-5)} = 9.938$$

$$\beta' = 9.938 = \frac{Q_H}{W_c} = \frac{20}{W_c} \rightarrow W_c = 2.01\text{ kW}$$



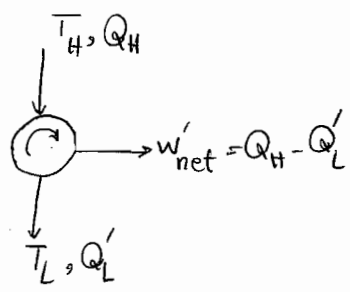
موتور حرارتی برقی نیست پس در قسمت نا پذیر
 یک موتور حرارتی برقی نیست پس در نظر نمی‌گیریم

$$\oint \delta Q = Q_H + (-Q_L) = Q_H - Q_L = W_{net} > 0$$

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T_H} (+Q_H) + \frac{1}{T_L} (-Q_L) = \frac{Q_H}{T_H} - \frac{Q_L}{T_L} = 0$$

$$\frac{Q_H}{T_H} = \frac{Q_L}{T_L}$$

قبل از بدست آوردن موتور حرارتی برقی نیست



یک موتور حرارتی برقی نیست پس در نظر نمی‌گیریم

$$W'_{net} < W_{net}$$

$$Q_H - Q'_L < Q_H - Q_L \Rightarrow Q'_L > Q_L$$

یعنی موتور حرارتی برقی نیست پس کار کمتری تولید می‌کند و تلفات حرارتی بیشتری دارد.

$$\oint \delta Q = Q_H - Q'_L = W'_{net} > 0$$

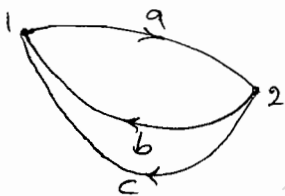
$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q_H}{T_H} - \frac{Q'_L}{T_L} < 0$$

* برای یک موتور حرارتی همواره: $\left. \begin{matrix} \oint \delta Q > 0 \\ \oint \frac{\delta Q}{T} < 0 \end{matrix} \right\}$

* برای یک یخچال همواره: $\left. \begin{matrix} \oint \delta Q < 0 \\ \oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \end{matrix} \right\}$

خاصه کلارنسون: در تمام فرآیندهای سیکل $\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$ می باشد که علامت = برای سیکل‌های برگشت پذیر و علامت $\neq 0$ برای سیکل‌های برگشت ناپذیر می باشد.

* $\oint \frac{\delta Q}{T}$ $\begin{cases} < 0 & \text{ممکن در گشت ناپذیر} \\ = 0 & \text{ممکن در گشت پذیر} \\ > 0 & \text{غیر ممکن} \end{cases}$



تعریف استردی: یک سیکل برگشت پذیر را در نظر بگیرید $a, b: rev$

$$a, b: rev \rightarrow \oint \frac{\delta Q}{T} = 0 \rightarrow \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \Big|_a + \int_2^1 \frac{\delta Q}{T} \Big|_b = 0$$

$$a, c: rev \rightarrow \oint \frac{\delta Q}{T} = 0 \rightarrow \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \Big|_a + \int_2^1 \frac{\delta Q}{T} \Big|_c = 0$$

$$\int_2^1 \frac{\delta Q}{T} \Big|_b = \int_2^1 \frac{\delta Q}{T} \Big|_c$$

این دو رابطه را از هم کم می کنیم انضام:

این رابطه نشان می دهد که $\int \frac{\delta Q}{T}$ به معنی سگتر ندارد پس یک تابع نقطه ای و گویا از خواص سیستم به ندانیم خاصیت را آن استردی می نامیم.

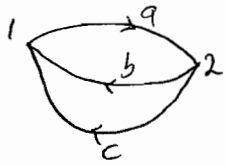
$$\Delta S = \int \frac{\delta Q}{T}$$

kJ/k

نقطه فقط برای یک فرآیند برگشت پذیر

در سطح زیر منحنی T-S برابر است با تروپس متوال شده.

حال برای محاسبه تغییرات انترپی در فرایند بازگشت پذیر مسطحه بازگشت پذیر و غیر بازگشت پذیر:



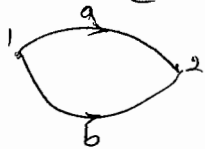
$$a, b: rev \Rightarrow \oint \frac{\delta Q}{T} = 0 \rightarrow \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \Big|_a + \int_2^1 \frac{\delta Q}{T} \Big|_b = 0$$

$$a: rev, c: irrev \Rightarrow \oint \frac{\delta Q}{T} < 0 \rightarrow \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \Big|_a + \int_2^1 \frac{\delta Q}{T} \Big|_c < 0$$

$$\int_2^1 \frac{\delta Q}{T} \Big|_c < \int_2^1 \frac{\delta Q}{T} \Big|_b$$

از حاصل این دو رابطه:

فرض سیستمی طی یک فرایند برگشت پذیر (مسیر a) بین دو نقطه جی بجای شود این سیستم طی فرایند برگشت پذیر دیگری بین همان دو نقطه جی بجای شود (مسیر b) کدامیک از فرایندها در در مورد تغییر انترپی دوفرایند صحیح است.



چون انترپی خاصیت سیستم است (تابع نقطه ای) پس به مسیر بستگی ندارد در نتیجه:

$$\Delta S_a = S_1 - S_2$$

$$\Delta S_b = S_1 - S_2$$

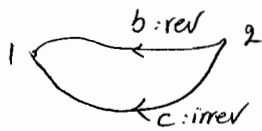
$$\Delta S_a + \Delta S_b = 0 \quad (1)$$

$$\Delta S_a > \Delta S_b \quad (2)$$

$$\Delta S_a < \Delta S_b \quad (3)$$

$$\Delta S_a = \Delta S_b \quad (4) \checkmark$$

پس اگر ابتدای و انتهای فرایندهای برگشت پذیر و برگشت ناپذیر یکسان باشد تغییر انترپی نیز یکسان خواهد بود که اگر مثلا دو سیستم سلفید و سیسوز را در نظر بگیریم که یکی برگشت پذیر و یکی نه صحبت برگشت ناپذیر مسطحه شوند سلفید را که فرایند برگشت ناپذیر را طی کردن به علت وجود اصطکاک کمتر بالا می رود تغییر انترپی فرایند برگشت ناپذیر بیشتر از فرایند برگشت پذیر خواهد بود.



حال می خواهیم تغییرات انترپی در فرایند بازگشت پذیر را محاسبه کنیم:

فرایند C بازگشت ناپذیر است. فرایند b را بین همان دو نقطه جی او 2 به صورت بازگشت پذیر در نظر بگیریم. تغییر انترپی مسیر بازگشت پذیر را محاسبه کنیم و چون کمیت تغییر انترپی به مسیر بستگی ندارد، پس تغییر انترپی مسیر برگشت ناپذیر را محاسبه می شود.

$$\Delta S_b = \int_2^1 \frac{\delta Q}{T} \Big|_b$$

$$\Delta S_c = \Delta S_b = \int_2^1 \frac{\delta Q}{T} \Big|_b$$

$$\Rightarrow \Delta S_c > \int_2^1 \frac{\delta Q}{T} \Big|_c$$

قانون اول ترمودینامیک برای سیستم بسته
 $du = \delta Q - \delta W$
 قانون دوم ترمودینامیک برای فرآیند برگشت پذیر
 $\delta Q = T ds$
 فرآیند برگشت پذیر
 $\delta W = p dV$

$du = T ds - p dV$

این رابطه از قانون اول و دوم ترمودینامیک برای یک سیستم بسته و فرآیند برگشت پذیر مشتق شده است. اما برای فرآیند برگشت ناپذیر هم بکار می رود.

$\Rightarrow ds = \frac{1}{T} (du + p dV)$

$ds = \frac{1}{T} (\delta Q - \delta W + \delta W + \delta W')$ در اکثر کارها نمی توانیم همبند تولید کنیم کار برگشت پذیر است.

در صورت همبند $p dV = \delta W + \delta W'$

حالت کار $p dV =$

کار سیستم δW	کار همبند $\delta W'$
0% →	100%
30%	70%
60%	40%
...	...
100% →	0%

$\Rightarrow ds = \frac{1}{T} (\delta Q + \delta W') = \frac{\delta Q}{T} + \frac{\delta W'}{T}$

1) اگر فرآیند برگشت پذیر بود $\delta W' = 0 \rightarrow ds = \frac{\delta Q}{T}$

2) اگر فرآیند برگشت ناپذیر بود کار کم تر از سیستم ضایع می شود پس $\frac{\delta W'}{T} > 0 \rightarrow ds > \frac{\delta Q}{T}$
 است آهم همبند است پس $\frac{\delta W'}{T}$ همبند است

3) برای افزایش آنتروپی یک سیستم چه کنیم
 1) به سیستم وارد کنیم $\delta Q \uparrow \rightarrow ds \uparrow$
 2) سیستم را در مسیر برگشت ناپذیر قرار دهیم $\delta W' \uparrow \rightarrow ds \uparrow$

مثلاً برای افزایش آنتروپی سیستم عایق فقط راه دوم ممکن است.

برای کاهش (انرژی) سیستم یک راه وجود دارد و آن آنست که وارد به نحوی از سیستم خارج شود.
 $\frac{\delta Q}{T}$ در ترمینال با $\frac{\delta W}{T}$ ضعیف تر است و هر چه بیشتر اصطکاک باشد، کمترین $\frac{\delta W}{T}$ از بین می‌رود پس $\frac{\delta Q}{T}$ واضح
 کردن وارد از سیستم است.

محاسبه تغییرات (انرژی)

$$S = S(T, P)$$

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

میدانیم: $dh = Tds + vdp \Rightarrow \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P + v\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_P$

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

$$\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P = C_P \rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{C_P}{T}$$

نقطه خط معاف بر مبنای $S-T$ در فرایند ثابت، برابر است با $\frac{C_P}{T}$

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

$$\rightarrow dS = \frac{C_P}{T} dT - \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P dP$$

$$S = S(T, v)$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_T dv$$

$$du = Tds - pdv$$

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

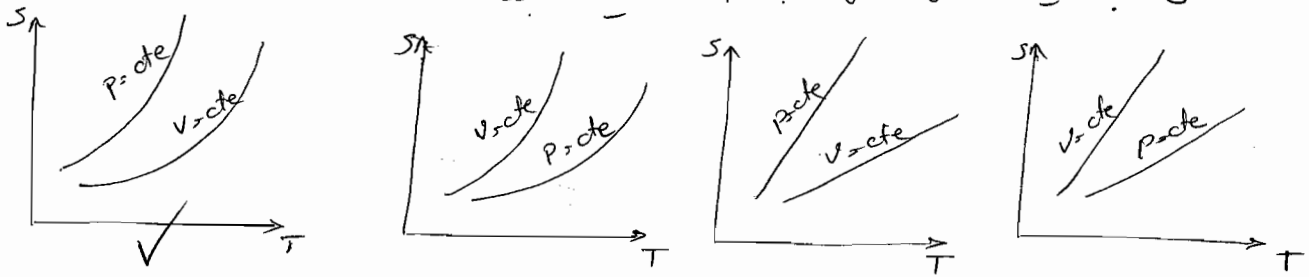
$$\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v = C_v \rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v = \frac{C_v}{T}$$

نقطه خط معاف بر مبنای $S-T$ روی مبنای فرایند حجم، برابر است با $\frac{C_v}{T}$

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

مثال: برای یک گاز واقعی منحنی S-T به کدام صورت زیر خواهد بود.



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

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

در یک رس، ثابت چون $C_P > C_V$ است همیشه:

شیب خط معان در منحنی S-T در فرایند ثابت از شیب

خط معان در منحنی S-T در فرایند حجم ثابت بیشتر است.

پس منحنی P=c در بالاتر از V=c است و به علت نا بودن تابع S در سمت راست منحنی داریم که خط

مثال: گاز از معادله واندروالس سردی می کند این کار را می تواند ثابت از شرایط اولیه تا نمودن منحنی می کشیم تغییر سردی این کار برابر است با:

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

در معادله واندروالس هم از معادله P را بر حسب T می نویسیم.

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

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V-b}$$

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV \Rightarrow dS = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV = \frac{R}{V-b} dV$$

لاندروالس

$$\Rightarrow \Delta S = R \ln \frac{V_2 - b}{V_1 - b}$$

مثال: تغییرات (سردی) گازهای ایده آل:

$$PV = RT \Rightarrow V = \frac{RT}{P} \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P} \Rightarrow dS = \frac{C_P}{T} dT - \frac{R}{P} dP$$

تغییرات سردی با استفاده از معادله

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

مثال

$$PV = RT \Rightarrow P = \frac{RT}{V}$$

$$ds = \frac{C_V}{T} dT + \frac{R}{V} dV \Rightarrow \Delta S = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

مثال: گاز ایده‌آمی را طوری از شرط اول به شرط ثانیه متراکم می‌کنیم که دما افزایش $P \cdot V^{1/2} = \text{cte}$ داشته باشد. اگر برای این گاز $\gamma = \frac{C_p}{C_V} = 1.4$ باشد در انتهای انتردی که گاز:

$$PV^n = \text{cte} \xrightarrow{\text{شرط اول}} \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{n-1}{n}}$$

(۱) افزایش می‌یابد

(۲) کاهش می‌یابد

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

(۳) تغییر نمی‌کند

$$\Rightarrow \Delta S = C_p \ln \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{n-1}{n}} - R \ln \frac{P_2}{P_1}$$

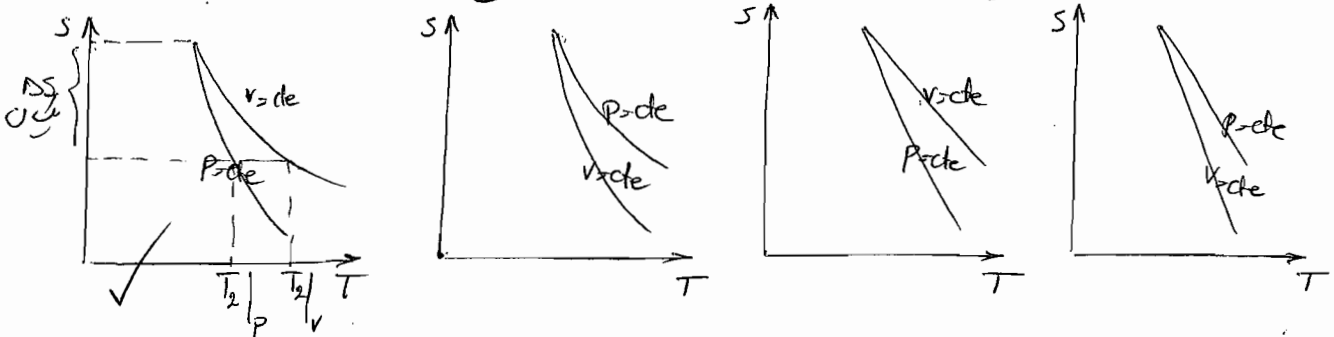
(۴) بستگی به شرط اول و ثانیه دارد.

$$\Rightarrow \Delta S = \left[\frac{R\gamma}{\gamma-1} \left(\frac{n-1}{n}\right) - R \right] \ln \frac{P_2}{P_1} \Rightarrow \Delta S = R \left[\frac{n-\gamma}{n(\gamma-1)} \right] \ln \frac{P_2}{P_1}$$

فرض کنیم $P_2 > P_1 \rightarrow \frac{P_2}{P_1} > 1 \rightarrow \ln \frac{P_2}{P_1} > 0$ } $\Delta S < 0 \rightarrow$ انتردی کاهش می‌یابد

$n-\gamma < 0$
 $n(\gamma-1) > 0$

مثال: گاز ایده‌آسی را به یکباره طوری هم‌تایب و یک‌باره یک‌طرفه از حالت اول به حالت ثانیه طوری هم‌تایب می‌کنیم که تغییر انتردی دوجور فرایند با هم برابر باشد. کدام یک از منحنی‌های زیر می‌تواند دو فرایند را هم‌تایب نشان دهد



هم‌تایب: $\Delta S = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1}$

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

$$\frac{\Delta S = \Delta S}{C_p > C_V} \quad \ln \frac{T_2}{T_1} \Big|_{P=cte} < \ln \frac{T_2}{T_1} \Big|_{V=cte}$$

$$\Rightarrow T_2|_p < T_2|_v$$

چون تغییر منفرجه‌تر است $\frac{C_p}{T}$ و هم‌تایب $\frac{C_V}{T}$ است در این صورت $C_p > C_V$ پس تغییر منفرجه‌تر است

تغییرات انرژی مایعات و جامدات

برای مایعات و جامدات تغییرات حجم بسیار ناچیز است. بین در رابطه $ds = \frac{c_v}{T} dT + \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dv$ در صورت دوم درجه

$$ds = \frac{c_v}{T} dT$$

و چون β مایعات و جامدات ضعیف است پس $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$ تقریباً صفر است پس در رابطه $ds = \frac{c_p}{T} dT - \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dp$ در صورت اول قابل چشم نظر کردن است.

$$ds = \frac{c_p}{T} dT$$

در صورت اول از آن هم چشم نظر کرد :

در صورت دوم و سوم : $c_p \approx c_v = c \Rightarrow ds = \frac{c}{T} dT$

تغییرات انرژی برای ادرام $\Delta S = c \ln \frac{T_2}{T_1}$

$\Delta S = mc \ln \frac{T_2}{T_1}$

مثال 0.5 kg از مایع با دمای اولیه T_1 و ظرفیت گرمایی C با 0.5 kg از مایع در دمای T_2 در یک طرف عایق مخلوط می کنیم. تغییر انرژی این فرایند را بدست آورید.

$DS = DS_1 + DS_2$

0.5 kg اول
0.5 kg دوم

در یک طرف عایق مخلوط می کنیم

$$DS_1 = 0.5 \cdot c \ln \frac{T_e}{T_1}$$

$$DS_2 = 0.5 \cdot c \ln \frac{T_e}{T_2}$$

$$\rightarrow DS = \frac{1}{2} c \ln \left(\frac{T_e}{T_1}\right) \left(\frac{T_e}{T_2}\right)$$

$$DS = c \ln \frac{T_e}{\sqrt{T_1 T_2}}$$

چون تغییر ظرف عایق پس گرمایی صفر می رود پس دمای تعادل از رابطه زیر بدست می آید :

$$T_e = \frac{m_1 c_1 T_1 + m_2 c_2 T_2 + \dots}{m_1 c_1 + m_2 c_2 + \dots} \Rightarrow T_e = \frac{\frac{1}{2} c \cdot T_1 + \frac{1}{2} c T_2}{\frac{1}{2} c + \frac{1}{2} c} = \frac{T_1 + T_2}{2}$$

$$\rightarrow DS = c \cdot \ln \frac{T_1 + T_2}{2 \sqrt{T_1 T_2}}$$

* مثال : یک کوره فیزی در دمای $327^\circ C$ در داخل یک عویصه نرگ آب با دمای $27^\circ C$ می اندازیم. ظرفیت گرمایی کوره فیزی برابر $\frac{4 \text{ kJ}}{\text{kg} \cdot K}$ و حجم آن 50 kg است. تغییر انرژی کوره فیزی و عویصه را بدست آورید.

$$DS = mc \ln \frac{T_2}{T_1}$$

چون عویصه ضعیف است و در زمان درون عویصه می اندازیم دمای تعادل می شود که برابر دمای آب است. همان دمای عویصه هم می شود.

$$\begin{aligned}
 \ln 2 &= 0.7 \\
 \ln 3 &= 1.1 \\
 \ln 10 &= 2.3 \\
 \ln 5 &= 1.6
 \end{aligned}$$

$$T_0 = 27^\circ\text{C}$$

$$\Delta S_{\text{system}} = \Delta S_{\text{iron}} = mc \ln \frac{27 + 273.15}{327 + 273.15}$$

$$\Delta S_{\text{system}} = 50 \times 4 \ln \frac{300}{600} = 200 \ln \frac{1}{2} = 200 (-0.7) = -140 \frac{\text{kJ}}{\text{K}}$$

کوره خنک می شود پس ΔS منفی است.

$$m c \Delta T = 4 \times 50 \times (27 - 327) = 4 \times 50 (-300) = -60000 \text{ J}$$

منفی است چون کوره سرد می شود

$$\Delta S_{\text{environment}} = \frac{\delta Q}{T_{\text{surr}}} = \frac{4 \times 50 \times 300}{27 + 273} = 200 \frac{\text{kJ}}{\text{K}}$$

چون محیط سرد می شود

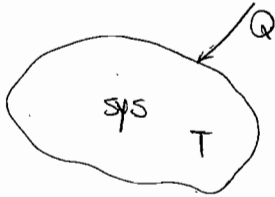
محیط اطراف سرد می شود پس ΔS مثبت است.

مجموع تغییرات سیستم و محیط را تغییرات کل سیستم یا تولید انترپی می نامیم.

$$\Delta S_{\text{total}} = S_{\text{gen}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{surr}} \rightarrow \begin{cases} \Delta S_{\text{total}} > 0 & \text{ترتیب پذیر} \\ \Delta S_{\text{total}} = 0 & \text{ترتیب پذیر} \\ \Delta S_{\text{total}} < 0 & \text{غیر ممکن} \end{cases}$$

تازه نمی توانیم به محیط وارد نشود یا از محیط خارج نشود می توانیم محیط ΔS را از این رابطه بدست آوریم: $\Delta S_{\text{surr}} = \frac{\delta Q}{T_{\text{surr}}}$

اصل افزایش انترپی در یک سیستم بسته: (قانون دوم ترمودینامیک برای سیستم بسته)



$$T_0 > T$$

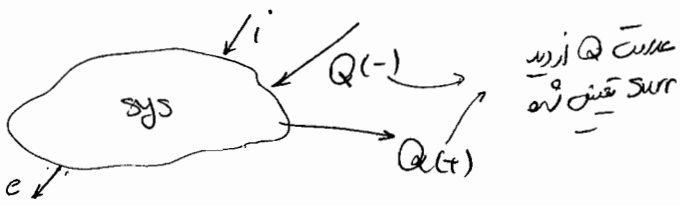
$$\left. \begin{aligned} \Delta S_{\text{sys}} &\geq \frac{Q}{T} \\ \Delta S_{\text{surr}} &= -\frac{Q}{T_0} \end{aligned} \right\} \rightarrow \Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{surr}} \geq Q \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)$$

$$T_0 > T \rightarrow \frac{1}{T_0} < \frac{1}{T} \rightarrow \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) > 0$$

چون $Q > 0$ پس سیستم گرم می شود

$$\Rightarrow \Delta S_{\text{total}} > 0$$

فقط فرایندهایی قابل انجام هستند که مجموع تغییرات انترپی سیستم و محیط بزرگتر یا مساوی صفر باشد.



اصل افزایش انرژی برای یک سیستم باز :

$$\Delta S_{sys} + \Delta S_{surr} \gg 0$$

$$(m_2 s_2 - m_1 s_1) + (m_e s_e - m_i s_i \pm \frac{Q}{T_0}) \gg 0$$

چون چون e دارد محیط می شود انرژی محیط را از این می دهد

و چون i از محیط خارج می شود انرژی محیط را که می دهد .
 اگر Q از محیط وارد سیستم شود با علامت - و اگر از سیستم خارج شود با علامت + نوشته می شود

st. st. سیستم : $m_2 s_2 - m_1 s_1 = 0 \quad m_i = m_e \Rightarrow m_e (s_e - s_i) \pm \frac{Q}{T_0} \gg 0$

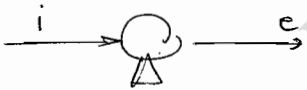
$$s_e - s_i \gg 0 \rightarrow s_e \gg s_i$$

در یک سیستم S.S و آدیباتیک و جریان دار ، انرژی چون حوضی همواره بزرگتر یا مساوی انرژی چون ورودی است .

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Rev.} \rightarrow s_e = s_i \Rightarrow \Delta S = 0 \\ \text{irrev.} \rightarrow s_e > s_i \end{array} \right.$$

محاسبه کار در فرایند جریان دار :

۱) فرایند را آدیباتیک و برگشت پذیر فرض می کنیم :



$$Q + h_i = h_e + w \Rightarrow w = h_i - h_e$$

در فرایند آدیباتیک برگشت پذیر : $\Delta S = 0 \rightarrow T ds = 0$
 $dh = T ds + v dp$

$$\left. \begin{array}{l} \rightarrow dh = v dp \\ \Rightarrow \int_e^i dh = \int_e^i v dp \Rightarrow h_i - h_e = - \int_i^e v dp \end{array} \right\}$$

$$\Rightarrow w = - \int_i^e v dp$$

۲) فرایند را آدیباتیک و برگشت پذیر فرض می کنیم :

$$Q + h_i = h_e + w \Rightarrow w = Q + h_i - h_e$$

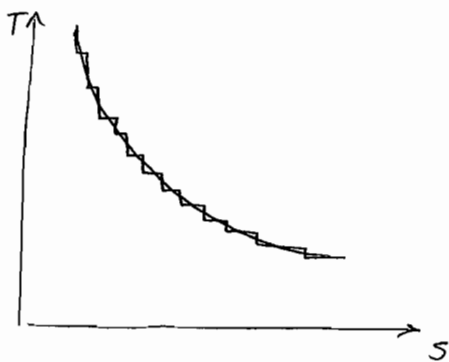
$$w = T(s_e - s_i) + (h_i - h_e)$$

$$dh = Tds + vdp \rightarrow \int_e^i dh = \int_e^i Tds + \int_e^i v dp$$

$$\Rightarrow h_i - h_e = T(s_i - s_e) - \int_i^e v dp$$

$$\Rightarrow h_i - h_e + T(s_e - s_i) = - \int_i^e v dp$$

$$\Rightarrow w = - \int_i^e v dp$$



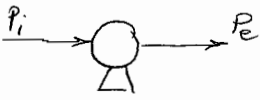
هر فرایند دنیواه ترکیبی است از بی‌نهایت فرایند از نوع اول برشته‌پذیر
 و اگر دانه‌های برشته‌پذیر نسبت به حجم با برابر برای
 تمام فرایندهای جریان دارد کار از رابطه زیر بدست می‌آید:

$$w = - \int_i^e v dp$$

در فرایندهای برشته‌پذیر کار فرایند برشته‌پذیر را بدست می‌آوریم و در واقع آن صرفاً می‌شود.

جلسه ششم :

سوال: یک پمپ آب با ارت 6 bar و 1 bar متراکم می کند نسبت حجم آب $7.2 \frac{m^3}{hr}$ در ارتان این پمپ نسبت به 50 درجه سانتیگراد توان مصرفی این پمپ را بر حسب kW نسبت آورد.



فرض را بر این می نمایم که فرایند ادماتیک و برگشت پذیر باشد:

$$W = - \int_i^e v dp \rightarrow W = - v (P_e - P_i) = -0.001 \frac{m^3}{kg} (6-1) \times 1000 \frac{kN}{m^2}$$

$v = \frac{1}{\rho}$ حجم ویژه مایعات ثابت است

توان مصرفی به ازای واحد جرم $W = -0.5 \frac{kJ}{kg}$

$$\dot{m} = \rho Q = 1000 \frac{kg}{m^3} \times 7.2 \frac{m^3}{hr} \times \frac{1 hr}{3600 sec} = 2 \frac{kg}{sec}$$

$$\dot{W} = \dot{m} \times W = 2 \times -0.5 = -1 \frac{kJ}{sec} = -1 kW$$

توان مصرفی در حالت ادماتیک

نسبت $\eta_s = \frac{W_s}{W_a}$ برای پمپ و کمپرسور با حدود بسته ای که توان مصرفی می کند

نسبت $\eta_s = \frac{W_a}{W_s}$ برای توربین با حدود بسته ای که توان تولید می کند

اگر چه سوال: $\eta_s = \frac{W_s}{W_a} \Rightarrow 0.5 = \frac{1}{W_a} \Rightarrow W_a = 2 kW$

فصل: ضرایب این طریقی فرایند جریان دارد از شرط ادماتیکی $P_i v_i = P_e v_e$ طوری متراکم می شود که در طول فرایند $p v^n = cte$ میزان کار مصرفی در این فرایند برابر است با:

$$W = - \int_i^e v dp$$

$$p v^n = cte \rightarrow p = c v^{-n} \rightarrow dp = -n c v^{-n-1} dv$$

$$\Rightarrow W = - \int_i^e -n c v^{-n-1} \cdot v \cdot dv = + \int_i^e n c v^{-n} dv = \frac{n c}{1-n} (v_e^{1-n} - v_i^{1-n})$$

$$= \frac{n}{1-n} (P_e v_e - P_i v_i) = \frac{n}{n-1} (P_i v_i - P_e v_e)$$

قانون سوم ترمودینامیک :
 قانون دوم ترمودینامیک در مورد تغییرات آنتروپی حساسیت می‌کند و در مورد مقدار مطلق آنتروپی در یک نقطه توضیح نمی‌دهد.
 قانون سوم ترمودینامیک در مورد مقدار مطلق آنتروپی می‌باید.
 * برای سه قانون سوم ترمودینامیک آنتروپی تمام مواد در صفر کلوین برابر صفر می‌باشد.

صفحه ۴۲۲، صورت سوال ۱۳۶.

اسنایط در برابر ضلای، اسنایط آزار است. قبلاً تفهیم که در اسنایط آزار ظاهر کامل در تغییر نمی‌کند.

$$\Delta S = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

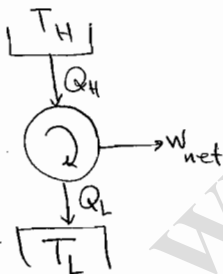
$$\Rightarrow \Delta S = R \ln \frac{V_2}{V_1} = R \ln 2 = (8.314 \times 0.7) = 5.6$$

اگر تغییر آروماتیک باشد تا صورتان فرقی می‌توانیم که فرایند آروماتیک است. چون اسنایط در ضلای سردی مقداری نکلارین فرایند سریع انجام می‌شود و آروماتیک است.

صفحه ۴۲۲، سوال ۱۳۷.

$$S_G = \Delta S_{sys} + \Delta S_{surr} \geq 0$$

فرنیف ۱



$$\Delta S_L = \int \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q_L}{T_L} = \frac{Q_H}{T_H} = \frac{1500}{500} = +3$$

صفحه ۴۲۲، سوال ۱۳۹.

- * تغییر آنتروپی منبع سرد همواره مثبت است.
- * تغییر آنتروپی منبع گرم همواره منفی است.

صفحه ۴۲۲، سوال ۱۴۱، صورت سوال ۱۴۱.

$$\frac{PV}{RT} = 1 - \frac{C.P}{T^4} \rightarrow V = \frac{RT}{P} - \frac{R.C}{T^3} \rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P} + \frac{3R.C}{T^4}$$

$$ds = C_P \frac{dT}{T} - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dp = - \left[\frac{R}{P} + \frac{3RC}{T^4} \right] dp \Rightarrow \Delta S = -R \ln \frac{P_2}{P_1} - \frac{3RC}{T^4} (P_2 - P_1)$$

فرنیف ۲

سوال ۱۲۷ : ΔS_{rev} محاسبه

$$\Delta S_{rev} = \frac{Q}{T} = \frac{1000 \text{ J}}{500} = 2$$

$$\Delta S_{sys} = 2.41$$

$$\Delta S_{sys} > \Delta S_{rev} \Rightarrow$$

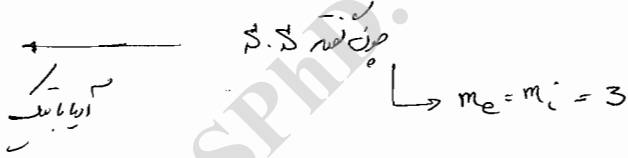
فرایند برگشتناپذیر

سوال ۱۲۸ : ΔS_{sys} محاسبه

سوال ۱۲۹ : ΔS_{net} محاسبه

$$\Delta S_{sys} = m_2 S_2 - m_1 S_1 = 0$$

$$\Delta S_{surr} = m_e S_e - m_i S_i \pm \frac{Q}{T}$$



$$\Delta S_{surr} = 3 \times 4 - 3 \times 2 = 6$$

$$\Delta S_{net} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{surr} = 0 + 6 = 6$$

سوال ۱۳۰ : η محاسبه

$$\oint \delta Q = \oint \delta W = W_{net}$$

$$W_{net} = Q_{1-2} + Q_{2-3} + Q_{3-1} = 75 + 0 - 25 = 50 \text{ J}$$

$$Q_H = 75$$

$$\eta = \frac{W_{net}}{Q_H} = \frac{50}{75} = \frac{2}{3} = 0.667$$

Q_H توسط سیل فعال جذب می‌شود و Q_L توسط سیل فعال دفع می‌شود و Q_L در سیل

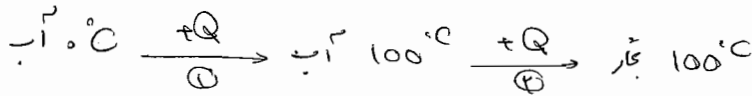
منبع دارد.

صنف ۱۲۷ سوال ۲۵ :

دستور در یک سیستم همگن می تواند کاهشی، افزایشی یا ثابت باشد. این نرینگی اعطای است.
 $\Delta u = -w \leftarrow \Delta u = Q - w$ بسته به اینکه کار کوکند یا مصرف شود انرژی داخلی می تواند کاهش یا افزایش یابد. نرینگی ۲
 نخط است.

نرینگی ۳ درست است. $\Delta E = Q - W$ $\Delta E = 0$

صنف ۱۱ سوال ۲۹ . مصوبه سوالات :



$$\Delta S_1 = mc \ln \frac{T_2}{T_1} = 1000 \text{ gr} \times 1 \frac{\text{cal}}{\text{g K}} \ln \frac{100+273}{0+273} =$$

کالی و انرژیک
تقسیم با

$$\Delta S_2 = \frac{\Delta H}{T} = \frac{1746 \frac{\text{cal}}{\text{gr}} \times 1000 \text{ gr}}{100+273} =$$

$$\Delta S_{\text{کل}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 4993 \frac{\text{cal}}{\text{K}}$$

صنف ۲۵ سوال ۲۵ . مصوبه سوالات .

انرژی داخلی $\Delta E = Q - W \Rightarrow \Delta E = 0 \Rightarrow \Delta u + \Delta E_p + \Delta E_k = 0$

$$\Delta h = \Delta u + \Delta(PV)$$

بسته به تغییرات انرژی جنبشی و انرژی پتانسیل Δu می تواند افزایش یا کاهش یابد.
 در صورتی که Δh افزایش می یابد می توانیم بگوییم که Δh افزایش یافته است.

کارهای ایده آل

کارهای ایده آل کارهایی هستند که در آنها هیچ تلفاتی بین مولکولها نیست. بسیار چگال می باشد و از حجم مولکولها در تقاسیم با جمع
 گاز به راحتی می توان بهره مندی کرد.

① $PV = RT \rightarrow Z = \frac{PV}{RT} = 1$

② $C_p - C_v = R$

③ h و u و C_p و C_v فقط تابع دما هستند و به فشار بستگی ندارند.

④ $M_{jt} = 0$ Δh و Δu و ΔE تغییر نمی دهند.

عجم سیمان
 (5) $\alpha = \frac{RT}{P} - \sqrt{V}^{Real} = 0$

عجم سیمان مختلف عجم یک کار با حالت کار ایدال است.

کارهای واقعی:

برهم نشن مولکولها و جبر رطوبت و $z \neq 1$

$$z = \frac{PV}{RT}$$

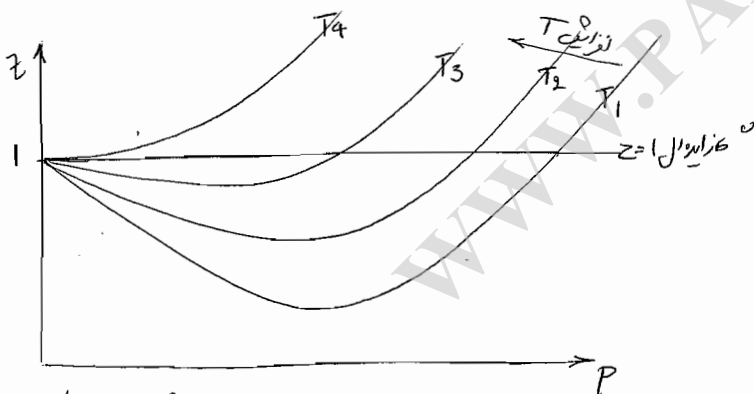
سبب ویرال z : $z = 1 + B'P + C'P^2 + D'P^3 + \dots$
 بر حسب فشار
 ↓
 ضریب دوم ویرال
 ↓
 ضریب سوم ویرال

ویرال دومی برهم نشن مولکولها

✓ ضرایب ویرال تابع دما و جنس ماده می باشند برای یک کار معین ضرایب ویرال فقط و فقط تابع دما هستند.

سبب دومی z : $z = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \frac{D}{V^3}$
 بر حسب عجم

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



در تمام دماها وقتی فشار به حد کم می رسد عجم کار به حد کم می رسد لذا مولکولها از هم فاصله گرفته و برهم نشن

بین مولکولها کاهش می یابد از طرف دیگر به دلیل تزان عجم به راحتی می توان از عجم مولکولها در هم نشن کرد عجم کار

صرف نظر کرد لذا کار رفتار ایدال پیدا کرده و به $z=1$ نزدیک می شود.

در یک دما ثابت مثل T_1 با تزان فشار عجم کار کم می شود مولکولها به هم نزدیک ترند و برهم نشن بین مولکولها

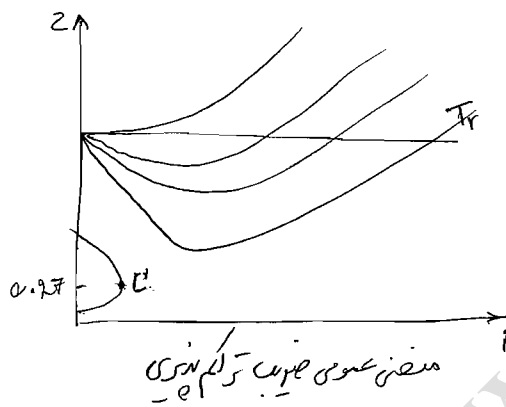
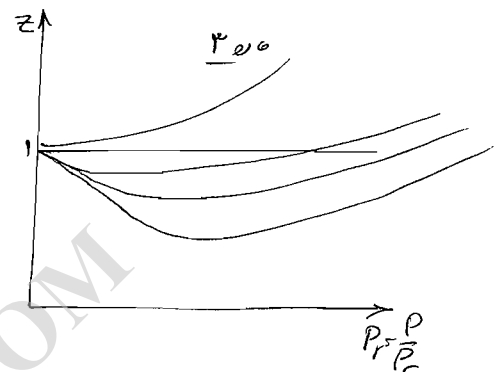
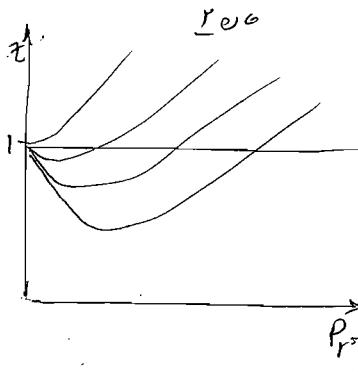
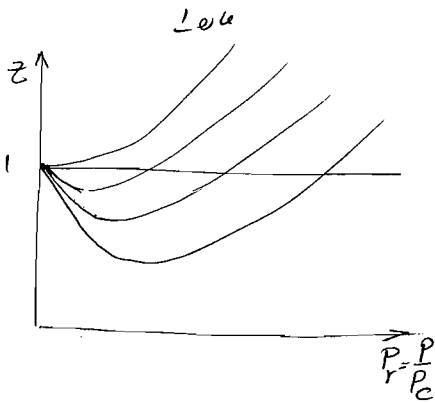
لقوان می یابد علاوه بر این با کاهش عجم از عجم مولکولها نمی توان به راحتی صرف نظر کرد لذا کار از رفتار ایدال فاصله گرفته و از $z=1$ دور می شویم این سانه تا یک فشار خاص درست است. با تزان فشار از تقاضا

به بعد مولکولها بین از اندازه به هم نزدیک می شوند لذا مولکولها هم دیگر را دفع می کنند لذا از هم فاصله گرفته و برهم نشن مولکولی

کم می شود و به $z=1$ نزدیک می شویم. وقتی دماها را دفع بیشتر از جازبه بین مولکولها شود z از یک بیشتر می شود.

در یک فشار ثابت با افزایش دما حجم افزایش پیدا می کند لذا از حجم مولکولها در حالتی با حجم گاز می توان بهر منظور کرد
 رفتار گاز به گاز ایده ال نزدیک شده پس به $Z=1$ نزدیک می شویم.

برای اینکه نمودارهای رسم شده را بسنجیم به حین داده داشته باید منحنی T_r را بر حسب P_r رسم کرد (برای $Z=1$ وار)



فقط برای یک دما مثل T_r در یک P_r مشخص Z را از روی تمام نمودارهای خوانیم و $Z = \frac{\sum Z_i}{n}$ پس در یک منحنی جدید در P_r و T_r نقطه Z را مشخص می کنیم این کار را در تمام P_r ها انجام می دهیم مجدداً برای T_r دیگری این عمل را تکرار می کنیم تا نمودار Z بر حسب P_r برای تمام گازها بدست آید.

این منحنی فقط برای گازهای نجیب (Ar و ...) در وقت خوبی کاربرد دارد برای گازهای قطبی در وقت خوبی کاربرد.

اصل حالات مشابه رویا استری تمام گازها در T_r یک P_r یک Z خواهند داشت (برای من منحنی عمومی ضریب تراکم پذیری)

در نقطه بحرانی $T_r=1$ و $P_r=1$ است.

از روی منحنی عمومی ضریب تراکم پذیری مشخص است که ضریب تراکم پذیری برای تمام گازها در نقطه بحرانی مقدار ثابتی است ($Z_c = 0.27$)

صفحه ۲۲۷ سوال ۳۵

گزینه ۱ درست است.

$$0.23 < Z_c < 0.33$$

تمام گازها

برای سه اصل متناظر دو پارامتری، ضریب تراکم پذیری ω به ضرس داده می‌شود و همچنین برای گازهای قطبی ضرس عمومی ضریب تراکم پذیری وقت لازم را ندارد تا بتوان اصل حالت متناظر سه پارامتری مطرح کرد. اصل حالت متناظر سه پارامتری:

در این حالت علاوه بر T_r و P_r پارامتر دیگری به نام ضریب بی مرکزی ω (یا ضریب Accentric factor) مطرح می‌شود. ضریب بی مرکزی حواره پارامتری است که در ارتباط با فشار بحرانی ماده تعریف می‌شود.

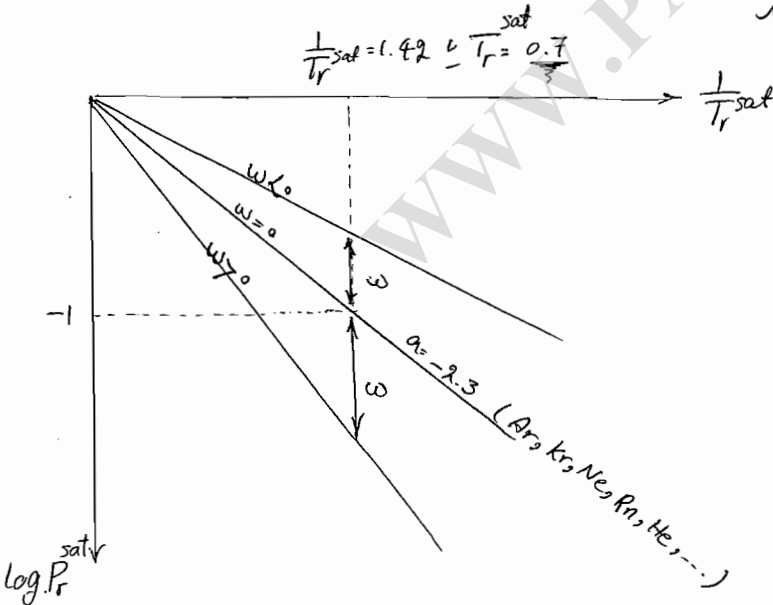
$$\log P_r^{sat} = a' + \frac{b'}{T_r^{sat}}$$

مقدار a' و b' را برای حواره باید داشته باشیم. این رابطه را به شکل بی بعد در آورند تا طریق رابطه ضریب بی مرکزی به ضرس داده می‌شود تا داشته باشند.

$$\log P_r^{sat} = a + \frac{b}{T_r^{sat}}$$

$$\log 1 = a + b = 0 \rightarrow b = -a \Rightarrow \log P_r^{sat} = a \left(1 - \frac{1}{T_r^{sat}}\right)$$

این رابطه نشان می‌دهد اگر نمودار $\log P_r^{sat}$ را بر حسب $\frac{1}{T_r^{sat}}$ رسم کنیم خطی بدست می‌آید که شیب خط برابر $-a$ می‌باشد و ضرس a برای تمام مواد یکسان است (انتظار داشتند که a برای تمام مواد یکسان شود) این پس از رسم ضرس برای مواد مختلف مشخص شد.



ضرس بعضی از مواد زیر ضرس گازهای بیضی و بعضی دیگر بالای ضرس گازهای بیضی قرار می‌گیرد.

$$\omega = -1 - \log P_r^{sat} \Big|_{T_r=0.7}$$

ضریب بی مرکزی می‌تواند مثبت، منفی یا صفر باشد. برای گازهای بیضی ضریب بی مرکزی صفر است. ضریب بی مرکزی ω فقط تابع ضرس حواره است.

بعضی مسائل ۸۸ صفحه اول :

$$\omega_A = \omega_B$$

$$\Rightarrow (-1 - \log P_r^{sat})_A = (-1 - \log P_r^{sat})_B \Rightarrow P_{rA}^{sat} \Big|_{T_r=0.7} = P_{rB}^{sat} \Big|_{T_r=0.7}$$

$$\Rightarrow \frac{P_A^{sat}}{P_{cA}} = \frac{P_B^{sat}}{P_{cB}} \xrightarrow{P_{cA} = 2 P_{cB}} P_A^{sat} = 2 P_B^{sat}$$

مثال: دما و فشار بحرانی گاز آرگون 120 K و 48.7 MPa و فشار تبخیر گاز آرگون در دمای 85 K تعیین کنید.

$$T_c = 120 \text{ K}$$

$$T = 85 \text{ K} \rightarrow T_r = \frac{85}{120} = 0.7$$

$$\omega = -1 - \log P_r^{sat} \Big|_{T_r=0.7} = 0 \rightarrow \log P_r^{sat} \Big|_{T_r=0.7} = -1 \Rightarrow P_r^{sat} \Big|_{T_r=0.7} = 0.1$$

$$\frac{P_c^{sat} \Big|_{T_r=0.7}}{P_c} = 0.1 \rightarrow P_c^{sat} = 4.87 \text{ MPa}$$

معادلات حالت :

حرفه بین T و P و V را یک معادله حالت می نامیم.

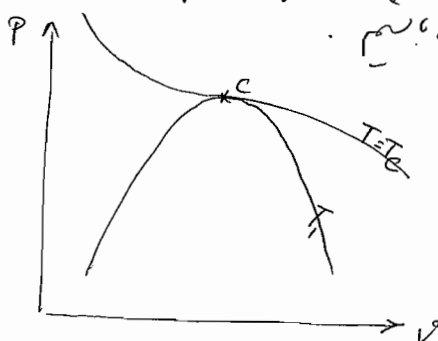
معادله واندروالس

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

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

در معادله واندروالس $\frac{a}{V^2}$ برای اثر هم نسیس مولکولها و b برای حجم مولکولها در رابطه ظاهر می شود.

برای استخراج معادله واندروالس باید مقادیر a و b را برای موارد مختلف داشته باشیم.



$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_c = 0 \rightarrow \frac{-RT_c}{(V_c - b)^2} + \frac{2a}{V_c^3} = 0$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_c = 0 \rightarrow \frac{2RT_c}{(V_c - b)^3} - \frac{6a}{V_c^4} = 0$$

$$\rightarrow \left(P_c + \frac{a}{V_c^2}\right)(V_c - b) = RT_c$$

$$a = \frac{27}{64} \frac{R^2 T_c^2}{P_c}$$

حال ۱ معادله داریم و ۲ مجهول :

$$b = \frac{RT_c}{8P_c} \quad \text{و} \quad b = \frac{V_c}{3}$$

a و b در معادله واندروالس فقط یک جنبه دارد پس یکی را در آن قرار می‌دهیم و دیگری را حل می‌کنیم.

$$\frac{RT_c}{8P_c} = \frac{V_c}{3} \rightarrow \frac{P_c V_c}{RT_c} = Z_c = \frac{3}{8} = 0.375$$

$$0.23 < Z_c < 0.33$$

تمام کارهایی که از معادله واندروالس پیروی می‌کنند ضریب تراکم پذیری را در نقطه بحرانی برای آنجا قرار می‌دهیم و مساوی 0.375 می‌باشد. شکل معادله واندروالس این است که معادله واندروالس در نزدیکی نقطه بحرانی وقت کمتری دارد.

ساده و سریالی معادله واندروالس :

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

$$\rightarrow \frac{PV}{RT} = \frac{V}{V-b} - \frac{a}{RTV}$$

$$\rightarrow Z = \frac{1}{1 - \frac{b}{V}} - \frac{a}{RTV}$$

$$\frac{b}{V} \ll 1 \rightarrow \frac{1}{1 - \frac{b}{V}} = 1 + \frac{b}{V} + \frac{b^2}{V^2} + \frac{b^3}{V^3} + \dots$$

$$\rightarrow Z = 1 + \frac{b}{V} + \frac{b^2}{V^2} + \frac{b^3}{V^3} + \dots - \frac{a}{RTV}$$

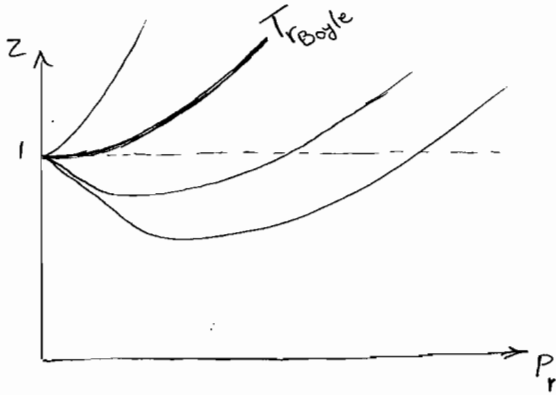
$$\rightarrow Z = 1 + \underbrace{\left(b - \frac{a}{RT}\right)}_{B} \frac{1}{V} + \frac{b^2}{V^2} + \frac{b^3}{V^3} + \dots$$

$$\text{ضریب همبستگی اول } B = b - \frac{a}{RT}$$

$$\text{ضریب همبستگی دوم } C = b^2$$

$$\text{ضریب همبستگی سوم } D = b^3$$

Boyle : دمای بویل



دقت Z را بر حسب P_r و T_r بررسی می‌کنیم
در فشارهای پایین و در دماهای مختلف Z به
کمیته 1 میل می‌کند ولی مساوی یک نمی‌شود
فقط در یک دمای خاص است که دقت برابر

یک می‌شود که این دما را دمای بویل می‌نامیم.

دمای بویل هوکاز شرط دمای است که در آن منحنی ضریب تراکم پذیری در فشارهای پایین با شیب منفی $Z=1$ نزدیک می‌شود.

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

$$\frac{\partial Z}{\partial P} = 0 + B' + 2C'P + \dots$$

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

چون ضریب دوم در حال برای هوکاز فقط تابع دما باشد بنابراین برای بدست آوردن دمای بویل هوکاز کفیت معادله $B'=0$ را حل کنیم.

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

پس دمای بویل هوکاز شرط دمای است که در آن ضریب دوم در حال برابر صفر شود.

تعریف دیگر دمای بویل به این شکل است: $\left[\frac{\partial(PV)}{\partial P}\right]_{P \rightarrow 0} = 0$ در دمای بویل برای هوکاز عددی است

حاصل می‌شود: $\alpha = \frac{RT}{P} - V^{Real} \Rightarrow \alpha = \frac{RT}{P} - \frac{ZRT}{P} \Rightarrow \alpha = -RT \left(\frac{Z-1}{P}\right)$ (1)

$Z = 1 + B'P + C'P^2 + \dots \Rightarrow \left(\frac{\partial Z}{\partial P}\right)_{P \rightarrow 0} = B' \Rightarrow$ شیب مماس : $Z = 1 + B'P$
در نقطه $\left\{ \begin{matrix} P=0 \\ Z=1 \end{matrix} \right.$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial Z}{\partial P}\right)_{P \rightarrow 0} = \frac{\Delta Z}{\Delta P} = \frac{Z-1}{P-0} \quad (2)$$

(1) و (2) $\Rightarrow \alpha = -RT \left(\frac{\partial Z}{\partial P}\right)_{P \rightarrow 0}$

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

(3) $\alpha = -B$

اگر گاز از بسط در حال سردی می‌کند: $\alpha = -RT \left(\frac{\partial Z}{\partial P}\right)_{P \rightarrow 0}$ انگاه $\alpha > 0$

برای طوری که از بیضه در حال سردی می‌کند حجم سیماند طرز برابر است با α مرتبه ضریب حجم در حال سردی است. از رابطه (3) نیز مشخص است که در فشارهای پایین α فقط زمانی صواب است که B مساوی صفر باشد که این مسئله فقط در دمای بویل رخ می‌دهد. بنابراین دمای بویل یک گاز را به صورت زیر تعریف می‌کنیم:

دمای بویل جوی که در آن حجم سیماند گازهای واقعی وقتی فشار به سمت صفر میل می‌کند برابر صفر باشد. \checkmark (حجم سیماند گاز ایده‌آل صفر است)

محاسبه دمای بویل گاز:

برای تمام گازهایی که از منحنی عمومی ضریب تراکم پذیری سردی می‌کنند می‌توان نوشت:

$$(T_r)_{Boyle} = 2.5 \Rightarrow \frac{T_{Boyle}}{T_c} = 2.5 \Rightarrow T_{Boyle} = 2.5 T_c$$

برای تمام گازهایی که از اصل کلیات تناظر سردی می‌کنند دمای بویل 2.5 برابر دمای بحرانی است. برای سایر معادلات حالت کافی است معادله $B' = 0$ را حل کنیم.

$$Z = 1 + (b - \frac{a}{RT}) \frac{1}{V} + \frac{b^2}{V^2} + \frac{b^3}{V^3} + \dots$$

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

$$B = b - \frac{a}{RT} = 0 \rightarrow T_B = \frac{a}{bR} = \frac{\frac{27}{64} \frac{R^2 T_c^2}{P_c}}{\frac{RT_c}{8P_c} \cdot R} = \frac{27}{8} T_c \Rightarrow T_B = 3.375 T_c$$

صفحه ۱۲۵ مجموعه سوالات سوال ۵۳

$$\text{معادله حالت: } Z = 1 + (b - \frac{a}{RT^{3/2}}) \frac{P}{RT} \Rightarrow B' = (b - \frac{a}{RT^{3/2}}) \frac{1}{RT}$$

$$Z = 1 + B'P + \dots$$

$$\text{برای درست بودن دمای بویل: } B' = 0 \Rightarrow (b - \frac{a}{RT^{3/2}}) \frac{1}{RT} = 0 \Rightarrow b = \frac{a}{RT^{3/2}} \Rightarrow T_b = \left(\frac{a}{bR}\right)^{2/3}$$

صفحه ۲۰۲ مجموعه سوالات سوال ۵۹
گزینه ۲ درست است.

نکته: در دمای حجم $(T_r \text{ های کم})$ B' منفی است پس حجم سیماند مثبت است.
در دمای بالا $(T_r \text{ های بالا})$ B' مثبت است پس حجم سیماند منفی است.

$$\alpha = -B'RT$$

صفحه ۲۵ مجموعه سوالات سوال ۵۵

گزینه ۱ درست است. درک درستی از خواص مایع در دمای جوش.

صفحه ۱۰۱ مجموعه سوالات سوال ۶۳

$$Z = 1 + B'P \Rightarrow \frac{PV}{RT} = 1 + B'P$$

برای حل ساده بصورتی فقط دو طرفه بطریقی در نظر داریم:

$$\frac{P_1 V_1}{RT} = 1 + B'P_1$$

$$\frac{P_2 V_2}{RT} = 1 + B'P_2$$

با فرض رابطه راز
مجموعه

$$\frac{P_1 V_1 - P_2 V_2}{RT} = B'(P_1 - P_2)$$

$$\begin{aligned} P_2 &= 3P_1 \\ V_2 &= \frac{2}{3}V_1 \end{aligned}$$

$$\frac{P_1 V_1 - 3P_1 \cdot \frac{2}{3}V_1}{RT} = B'(P_1 - 3P_1)$$

$$\Rightarrow B' = \frac{P_1 V_1 - 2P_1 V_1}{RT(-2P_1)} = \frac{-P_1 V_1}{-2RT P_1} \Rightarrow B' = \frac{V_1}{2RT}$$

$$\frac{B}{RT} = \frac{V_1}{2RT} \Rightarrow B = \frac{V_1}{2}$$

روابط همبستگی:

$$du = Tds - pdv$$

$$dh = Tds + vdp$$

گزینه ۱: $g = h - Ts$

$$dg = dh - Tds - sdT$$

$$dg = Tds + vdp - Tds - sdT \Rightarrow dg = vdp - sdT$$

گزینه ۲: $a = u - Ts$

$$da = du - Tds - sdT$$

$$da = Tds - pdv - Tds - sdT \Rightarrow da = -pdv - sdT$$

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

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

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

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

فصل: در داخل سیلندر پیستونی آب مایع اشباع در دمای 4°C و فشار 1 atm وجود دارد. با افزایش دما، خزنه روی پیستون به تدریج فشار را افزایش می‌دهیم. اگر دما را افزایش دهیم تا تغییر بلند انجام دهد از دماهای زیر در مورد تغییر آن دما این فرایند تصحیح می‌باشد؟

- (1) $\Delta S > 0$ ✓
- (2) $\Delta S < 0$
- (3) $\Delta S = 0$

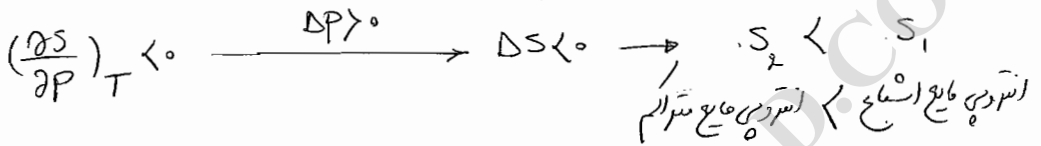
برای تمام موارد $(\frac{\partial V}{\partial T})_P$ همواره مثبت است به استثنای آب سرد

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

(4) علامت ΔS بستگی به مقدار $(\frac{\partial V}{\partial T})_P$ دارد.

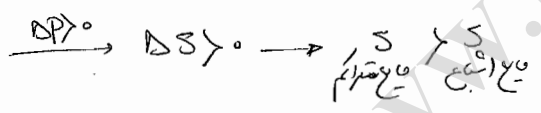
$$\rightarrow (\frac{\partial S}{\partial P})_T < 0$$

(*) با افزایش فشار، دمای یک فرایند همدم آن دما کاهش می‌یابد.

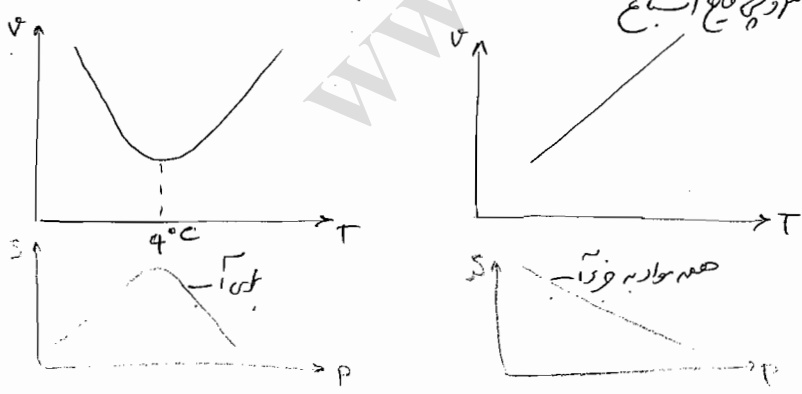


آن دما مایع متراکم از آن دما مایع اشباع در همان دما کمتر می‌باشد. تنها استثنای آب بار دمای کمتر از 4°C است که پس برای آب در دماهای کمتر از 4°C با افزایش فشار، دمای یک فرایند همدم آن دما نیز زیاد می‌شود.

$$(\frac{\partial V}{\partial T})_P < 0 \rightarrow (\frac{\partial S}{\partial P})_T > 0$$



برای آب سردتر از 4°C آن دما مایع متراکم از آن دما مایع اشباع در همان دما بیشتر است.



$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$$

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

← علامت ΔV کلیدی است

برای مایه‌ها، ΔV در همان تغییر فاز

برای تبخیر: $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H^{vap}}{T(v_g - v_f)}$

از v_f در برابر v_g منفرجه می‌شود $v_g \gg v_f$: مین صدم درجه بخار اشباع از صدم درجه مایع اشباع منفرجه می‌شود

(1) v_f در برابر v_g منفرجه می‌شود
 (2) $v_g = \frac{RT}{P}$

$$\rightarrow \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H^{vap}}{TV^g} = \frac{\Delta H^{vap}}{\frac{RT^2}{P}} \rightarrow d \ln P = \frac{\Delta H^{vap}}{RT^2} dT = \frac{-\Delta H^{vap}}{R} d\left(\frac{1}{T}\right)$$

$$\rightarrow \frac{d \ln P}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = \frac{-\Delta H^{vap}}{R}$$

$$d \ln P = \frac{-\Delta H^{vap}}{R} d\left(\frac{1}{T}\right)$$

با فرض این دو که برای بخار تبخیر هم می‌سوزد یعنی برای بخار تبخیر با تبخیر
 در تبخیر می‌اندازد.

برای آنکه بتوان از این رابطه استنتاج گرفت فرض 3 این است که در حدود کوچک دو برای بخار تبخیر را ثابت فرض کرد.

$$\rightarrow \ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{-\Delta H^{vap}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad \text{معادله کلایپرون-کلایپرون}$$

معادله کلایپرون برای می‌سوزد برای بخار هوای تبخیر جاری به کار می‌رود.

معادله کلایپرون کلایپرون برای می‌سوزد برای بخار تبخیر به کار می‌رود.

از معادله کلایپرون کلایپرون برای می‌سوزد برای تبخیر هم می‌توان به کار برد.

$$v^g \gg v^s$$

سیالات تراکم ناپذیر:

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

$$\xrightarrow{\text{در می‌سوزد}} \left(\frac{\partial h}{\partial P} \right)_T = v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P = v \left[1 - T \times \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \right]$$

$$\rightarrow \left(\frac{\partial h}{\partial P} \right)_T = v(1 - \beta T) \quad (1)$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \rightarrow \left(\frac{\partial s}{\partial P} \right)_T = -\beta v \quad (2)$$

$$du = T ds - P dv$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial P} \right)_T = T \left(\frac{\partial s}{\partial P} \right)_T - P \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T = -\beta v T + k v P \Rightarrow \left(\frac{\partial u}{\partial P} \right)_T = v(kP - \beta T) \quad (3)$$

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

برای سیالات تراکم‌ناپذیر β و κ صفر می‌باشند. بنابراین از روابط ①، ② و ③ خواهیم داشت:

$$\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T = v$$

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

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

نتیجه می‌شود در سیالات تراکم‌ناپذیر فقط آنتالپی تابع فشار می‌باشد. انرژی داخلی و انرژی تابع فشار نیستند. در صورتی که در گازها این‌ها تابع فشار است ولی آنتالپی و انرژی داخلی تابع فشار نیستند.

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

تغییرات C_p و C_v با فشار و حجم:

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

$$\left[\frac{\partial\left(\frac{C_p}{T}\right)}{\partial P}\right]_T = -\left[\frac{\partial\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)}{\partial T}\right]_P$$

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial P}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_P$$

$$\left[\frac{\partial\left(\frac{C_v}{T}\right)}{\partial v}\right]_T = \left[\frac{\partial\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)}{\partial T}\right]_v$$

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial v}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_v$$

معادله حالت: $P(v-b) = RT$

$$P = \frac{RT}{v-b} \rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v-b} \rightarrow \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_v = 0 \rightarrow \left(\frac{\partial C_v}{\partial v}\right)_T = 0$$

پس می‌توان نتیجه گرفت اگر در معادله حالت P بر حسب T تابع درجه اول باشد آنگاه C_v تابع حجم نیست و $C_p \sim T \sim v \sim \dots$ تابع فشار نیست.

هم عنوان مثال برای گازها که از معادله واندروالس پیروی می‌کنند:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v-b} \rightarrow \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_v = 0 \rightarrow \left(\frac{\partial C_v}{\partial v}\right)_T = 0$$

آنگاه C_v گاز تابع حجم نیست.

$$\frac{C_p}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP = \frac{C_v}{T} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV$$

$$\frac{C_p - C_v}{T} dT = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV$$

$$\Rightarrow dT = \frac{T}{C_p - C_v} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP + \frac{T}{C_p - C_v} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV \quad (3)$$

$$f(p, v, T) = 0$$

$$T = f(p, v)$$

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV \quad (4)$$

از برابری روابط (3) و (4) نتیجه می‌گیریم:

$$\frac{T}{C_p - C_v} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V \rightarrow C_p - C_v = T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = T (\beta V) \left(\frac{\beta}{k}\right)$$

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

$$(1) C_p - C_v > 0 \rightarrow C_p > C_v \Rightarrow \frac{C_p}{C_v} > 1$$

برای سیالیت ترکیب ناپذیر β و k ضوابط بین ارتفاع اجسام $C_p - C_v = 0$ می‌شود.

$$(2) \text{ برای گاز ایده‌آل: } C_p = C_v$$

$$(3) \text{ در صورت طولی: } C_p = C_v$$

$$(4) \text{ آب } 4^\circ\text{C: } C_p = C_v$$

$$(5) \text{ در حالت تعادل: } C_p = C_v$$

$$(6) \text{ برای گازهای ایده‌آل: } C_p - C_v = R$$

$$(7) \text{ برای گازهای ایده‌آل: } C_p - C_v = R$$

در نقطه ذوب و جوش $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ منفی است.

برای سیالیت ضوابط $\frac{\beta^2 T V}{k}$ عرضی ضوابط است.

برای گازهای ایده‌آل $\beta = \frac{1}{T}$ و $k = \frac{1}{P}$ است.

$$P(V-b) = RT \rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P}, \quad \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V-b}$$

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

انرژی از هوک از معادلات حالت زیر پیروی کند نگاه : $C_p - C_v = R$

$$Pv = RT$$

$$P(v-b) = RT$$

$$(P+a)v = RT$$

$$(P+a)(v-b) = RT$$

برای هر یک معادلات فوق
 C_p و C_v فقط تابع دماست و به فشار و حجم بستگی ندارند.

محاسبه تغییرات انرژی گیس :

$$dg = v dp - s dt$$

در حالتی که دما ثابت می‌کنیم :

$$dg = v dp$$

هدف می‌باشد ΔG برای کارهای واقعی و کارهای ایده‌آل،
 مایعات و جامدات است.
 اطمینان انرژی آزاد گیس به این علت است که تمام معادلات
 تابعی را، انرژی گیس توسعه می‌کنیم.

① گاز ایده‌آل :

$$dg = \frac{RT}{P} dp$$

$$dg = RT d \ln P$$

$$\Delta g = RT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

برای محاسبه Δg کل باید
 این Δg را در تعداد مولها ضرب کنیم.

② مایعات و جامدات :

$$dg = v dp$$

$$\Delta g = v(P_2 - P_1)$$

برای محاسبه Δg کل باید این Δg
 را در حجم کل ضرب کنیم.

③ گازهای واقعی :

$$dg = v dp$$

$$dg = \frac{zRT}{P} dp$$

$$dg = zRT d \ln P$$

$$\Delta g = RT \int \frac{z}{P} dp$$

اگر خواهم Δg گازهای واقعی را از این
 رابطه بدست آورم باید z را بر حسب P

عابسه کرده در رابطه قرار دهیم که در اکثر مواقع محاسبه آن مشکل کار است و چون می‌باشد Δg گازهای کامل
 راحت تر می‌باشد Δg گازهای واقعی بردارند یا از انرژی به نام متوسطه توفیرند که وقتی در رابطه Δg بر حسب گازهای
 ایده‌آل به جای z قرار می‌گیرد، Δg گازهای واقعی را به نام رعد (فوق متوسطه از ضمن فشار است)

$$dg = RT d \ln f$$

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

فشاری ضریب $\Phi = \frac{f}{P}$

$\Phi = 1$
 $P \rightarrow 0$

$$dg = RT d \ln f = zRT d \ln P$$

$$\Rightarrow d \ln f = z d \ln P$$

$$d \ln f - d \ln P = z d \ln P - d \ln P$$

$$d \ln \frac{f}{P} = (z-1) \frac{dP}{P}$$

$$\int_0^{\ln \frac{f}{P}} d \ln \frac{f}{P} = \int_0^P (z-1) \frac{dP}{P}$$

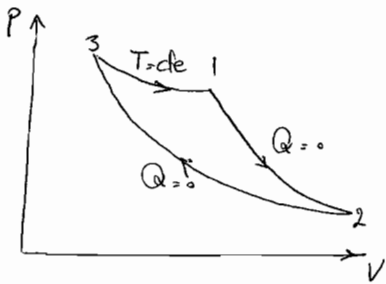
$$\Rightarrow \ln \frac{f}{P} = \ln \Phi = \int_0^P \left(\frac{z-1}{P}\right) dP$$

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

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

معیار فوگاتی :

صفحه ۲۲۳ مجموعه سوالات سوال ۵۳ :



چرخه بسته پذیر توانی ← یعنی سیکل که کار تولید می کند

- 1 → 2
- 2 → 3
- 1 → 3

چون اطلاعاتی در مورد W و Q نداریم نمی توانیم در مورد نقص قانون اول نظر دهیم

- معیار درکست پذیر
- $\oint \frac{\delta Q}{T} < 0$
 - $\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$
 - $\oint \frac{\delta Q}{T} > 0$

دسته فرایند 3 چون با اولین هم هم راه است پس
دما باید کاهش یابد و چون دما فرایند 3 → 2 دما
ثابت است پس دما هم ثابت است که دما ثابت مانده
است پس اجزای $\oint \frac{\delta Q}{T}$ مثبت است. پس قانون دوم نقص می شود

سوال ۲۲۲ مصوبه سوالات سوال ۵۰

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{TV^2} \quad a, b > 0$$

$$V = cte$$

T, P متغیر

برای سبب Z طرفین عبارات
با $\frac{V}{RT}$ ضرب می کنیم

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

تابع دما

$$\begin{aligned} T \downarrow &\Rightarrow \frac{a}{RT^2V} \uparrow \rightarrow Z \downarrow \\ T \uparrow &\Rightarrow \frac{a}{RT^2V} \downarrow \rightarrow Z \uparrow \end{aligned}$$

تقریباً درست است

سوال ۲۲۳ مصوبه سوالات سوال ۴۷

سوال ۲۲۴ مصوبه سوالات سوال ۴۹

WWW.PARSPHD.COM

مثال: طری از معادله حالت $Z = 1 + B'P$ بررسی می‌کنند. صحت فوق‌ساده این طری برابر است با: $\Phi = e^{\int_0^P \frac{Z-1}{P} dp}$
 این رابطه با فرض دمای ثابت درست آمد.

$$\Phi = e^{\int_0^P \frac{1 + B'P - 1}{P} dp} = e^{\int_0^P B' dp} = e^{B'P}$$

صحت این روش در مثال فقط با توجه به دمای ثابت و دمای ثابت زین‌بده B' ثابت است.

$\Rightarrow \Phi = e^{B'P}$

مثال: طری از معادله حالت $P(V-b) = RT$ بررسی می‌کنند. طری این طری فوق‌ساده برابر است با:

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

$$f = P e^{\int_0^P \frac{Z-1}{P} dp} = P e^{\int_0^P \left(\frac{bP}{RT}\right) dp} = P e^{\int_0^P \frac{b}{RT} dp} = P e^{\frac{bP}{RT}}$$

- نکته مهم: در ترم‌ها سه شرط زیر است می‌بینیم:
- ① $\Phi = 1$
 $P \rightarrow 0$
 - ② $\Phi = \infty$
 $P \rightarrow \infty$
 - ③ توان e باید صحیح باشد.

- ترتیب‌های مثال ۱:
- (۱) $e^{\frac{BP}{RT}}$
 - (۲) e^{-BP}
 - (۳) $e^{-BP/RT}$
 - (۴) e^{BP}

- ترتیب‌های مثال ۲:
- (۱) $e^{bP/RT}$
 - (۲) $P e^{bP}$
 - (۳) $P e^{bP/RT}$
 - (۴) $P e^{-bP}$

معادله حالت : $PV = RT - \frac{a}{T} P + bP$

$f = \frac{P}{RT} (b - \frac{a}{T}) \rightarrow \Phi = \frac{1}{RT} (b - \frac{a}{T})$

$\left\{ \begin{array}{l} \infty \Phi = 1 \\ P \rightarrow 0 \\ \infty \Phi = \infty \\ P \rightarrow \infty \end{array} \right.$

نوعیه ۲ غلط است چون در این دو حالت غلط می‌باشد

نوعیه ۳ غلط است چون ظاهر ندارد در حالی که موقعا غلط است و ظاهر دارد

$f = P \left[\frac{P}{RT} (b - \frac{a}{RT}) \right] \rightarrow \Phi = \frac{P}{RT} [b - \frac{a}{RT}]$

نوعیه ۴ غلط است چون $\infty \Phi = 0$ است

$f = P e^{\frac{P}{RT} (b - \frac{a}{T})} \rightarrow \Phi = e^{\frac{P}{RT} (b - \frac{a}{T})}$

$\left\{ \begin{array}{l} \infty \Phi = 1 \\ P \rightarrow 0 \\ \infty \Phi = \infty \\ P \rightarrow \infty \end{array} \right.$

نوعیه ۱ درست است

$du = \delta Q - \delta w$ فانژتال
برای سیستم بسته

$du = T ds - p dv$
 $dh = T ds + v dp$
 $dg = v dp - s dT$
 $da = -p dv - s dT$

همچنین رابط فوق برای سیستم بسته بدست آمده اند اگر سیستم باز باشد باید خود دلیل درود و خروج جرم داشته باشیم

با تعیین در تعداد مول‌ها داشته باشیم (فصل و وزن شیمیایی) در این صورت این روابط درست نخواهند بود و باستی شکل دیگری از این روابط را بدست آوریم :

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

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

T
 $-P$
 A_i

$\Rightarrow d(nu) = T d(n_s) - p d(n_v) + \sum A_i dn_i$ ①

شماره پنج تکامل حاصل

اگر همین روش را در مورد اینها به کار ببریم به این نتیجه می‌رسیم که:

$$d(nh) = T d(ns) + (nv) dp + \sum_{p, ns, n_j \neq i} \left[\frac{\partial(nh)}{\partial n_i} \right] dn_i$$

$$d(nh) = T d(ns) + (nv) dp + \sum B_i dn_i \quad (2)$$

$$h = u + pV$$

$$nh = nu + p(nv) \rightarrow d(nh) = d(nu) + p d(nv) + (nv) dp$$

$$\rightarrow d(nh) = T d(ns) - p d(nv) + p d(nv) + (nv) dp + \sum A_i dn_i$$

$$\rightarrow d(nh) = T d(ns) + (nv) dp + \sum A_i dn_i \quad (3)$$

از معادله (2) و (3) $A_i = B_i$

$$d(ng) = (nv) dp - (ns) dT + \sum_{p, T, n_j \neq i} \left[\frac{\partial(ng)}{\partial n_i} \right] dn_i \rightarrow d(ng) = (nv) dp - (ns) dT + \sum C_i dn_i \quad (4)$$

$$g = h - TS$$

$$(ng) = (nh) - T(ns) \rightarrow \dots \rightarrow C_i = B_i = A_i$$

$$d(na) = -p d(nv) - (ns) dT + \sum_{nv, T, n_j \neq i} \left[\frac{\partial(na)}{\partial n_i} \right] dn_i$$

$$\Rightarrow d(na) = -p d(nv) - (ns) dT + \sum D_i dn_i \quad (5)$$

$$a = u - TS$$

$$(na) = (nu) - T(ns) \rightarrow \dots \rightarrow D_i = C_i = B_i = A_i$$

$$\Rightarrow \left[\frac{\partial(nu)}{\partial n_i} \right]_{ns, nv, n_j \neq i} = \left[\frac{\partial(nh)}{\partial n_i} \right]_{ns, p, n_j \neq i} = \left[\frac{\partial(ng)}{\partial n_i} \right]_{p, T, n_j \neq i} = \left[\frac{\partial(na)}{\partial n_i} \right]_{nv, T, n_j \neq i} = \mu_i$$

حرفه در رابطه فوق اشاره کرده تا نشان بدهیم هر چند

دو ترم اول دارای اهمیت هستند چون انتروپی قابل اندازه‌گیری نیست و ما نمی‌توانیم انتروپی را ثابت نگه داریم

ترم سوم دارای اهمیت است زیرا معادلات فارسی را با انتروپی آزاد گیبس توسعه می‌دهیم

M_i یعنی مقدار خاصیت M برای یک مول فرد i به حالت خالص

M یعنی مقدار خاصیت M برای یک مول از محلول

\bar{M}_i یعنی مقدار خاصیت M برای یک مول فرد i در داخل محلول

مثلاً یک مول ماده i در حالت خالص انرژی کسین این ۱۰ بوره $g_i = 10$
 وقتی در P و T ثابت یک مول ماده i به محلول اضافه می‌کنیم انتظا در این انرژی کسین محلول مثلاً ۱۰ ولدر
 افزاین باید ولی مثلاً ۸ ولدر افزاین می‌یابد در اینصورت می‌توانیم انرژی کسین مول فرد i در محلول ۸ است
 بنابراین $g_i = 8$ می‌باشد یعنی انرژی کسین مولی فرد i در محلول ۸ است

محلول‌ها :

خواص مولی فردی :

فرض می‌کنیم حجم ویژه ماده A $V_A = 1 \frac{cm^3}{mol}$ و حجم ویژه ماده B $V_B = 0.5 \frac{cm^3}{mol}$ است
 در این نگاه ۵۰ مول ماده A را با ۴۰ مول ماده B مخلوط می‌کنیم انتظا در این حجم محلول حاصل $70 cm^3$ است

$$V_A = 1 \frac{cm^3}{mol}$$

$$\xrightarrow{50 mol A + 40 mol B} V = nV = n_A V_A + n_B V_B = (50 \times 1) + (40 \times 0.5) = 70 cm^3$$

$$V_B = 0.5 \frac{cm^3}{mol}$$

اما این فرض یک فرض ایده‌آل است و فقط در مورد محلول‌های ایده‌آل اتفاق می‌افتد
 یعنی به نظرم برد اجزاء A و B که در حالت خالص حجم ویژه برابر $1 \frac{cm^3}{mol}$ دارند وقتی در داخل محلول می‌روند
 خواص حالت خالص خود را از دست می‌دهند و حجم ویژه جدیدی برای خود اختیار می‌کنند که این مقدار را حجم ویژه
 مولی فردی یا \bar{V}_A و \bar{V}_B می‌نامیم بنابراین حجم محلول از رابطه زیر بدست می‌آید

$$V = nV = n_A \bar{V}_A + n_B \bar{V}_B$$

فرض می‌کنیم سین از افزودن A و B به هم حجم محلول به $75 cm^3$ برسد. حال در شرایطی که n_A و n_B و \bar{V}_A و \bar{V}_B ثابت است مقدار ضریب کس ماده A اضافه می‌کنیم (مثلاً $0.1 mol$ A اضافه می‌کنیم) ثابت بودن T و P و n_B به این
 علت است که اگر تغییر در حجم محلول اتفاق می‌افتد به راحتی تغییر می‌کنیم که این تغییر فقط به خاطر افزودن ماده A بوده است
 حال حجم محلول را مجدداً اندازه می‌گیریم. فرض می‌کنیم حجم جدید برابر $75.11 cm^3$ باشد

$$\bar{V}_A = \frac{\Delta(nV)}{\Delta n_A} = \frac{(75.11 - 75)}{0.1} = 1.1 \frac{cm^3}{mol}$$

اینکه می‌توانیم $\Delta n_A \rightarrow 0$ به این علت است که فرض می‌کنیم مواد در مخلوط تغییر نمی‌کنند. (خواص پارشیال تابع فرض می‌کنیم و تقریباً یک فرض می‌کنیم که باید تا بتوانیم بتوانیم تغییر در خاصیت پارشیال فقط به علت غلظت شدن مواد است نه به خاطر تغییر فرض می‌کنیم مواد)

سوال ۲۶ صفحه ۲۰۲ مجموعه سوالات

لطفاً درص:

$$\Delta n_A \rightarrow 0 \Rightarrow \bar{V}_A = \left[\frac{\partial (nV)}{\partial n_A} \right]_{T, P, n_B}$$

این آزمون را می‌توانیم برای ماده B هم تکرار کنیم و \bar{V}_B را محاسبه کنیم.

مخلوط واقعی $\Rightarrow V = nV = \sum n_i \bar{V}_i$

رابطه اول $nM = \sum n_i \bar{M}_i$

برای مخلوط ایده‌آل: $V = nV = \sum n_i \bar{V}_i$

$$M = \sum \frac{n_i}{n} \bar{M}_i$$

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

محاسبه خواص پارشیال:

برای هر خاصیت M که به جرم بستگی داشته باشد خاصیت مولی فرضی را به روش زیر تعریف می‌کنیم:

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

برای یک مخلوط دو جزئی می‌توان نوشت:

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

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

می‌خواهیم رابطه را حدی بنویسیم که به جایی می‌رسد که مواد را در کنار هم داشته باشیم:

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

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

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

$$\rightarrow \bar{M}_1 = M + \frac{n n_2}{n^2} \left(\frac{\partial M}{\partial x_1} \right)_{T,P,x_2} = M + x_2 \left(\frac{\partial M}{\partial x_1} \right)_{T,P,x_2} \quad (*)$$

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

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

$$x_1 + x_2 = 1 \rightarrow dx_1 + dx_2 = 0 \rightarrow \left(\frac{\partial x_2}{\partial x_1} \right)_{T,P} = -1$$

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

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

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

مثال: در یک مخلوط دوقطری حجم کل با رابط $V = x_1 + 2x_2 + 2x_1x_2$ با V_1 و V_2 متغیر x_1 و x_2 محاسبه

$$V = x_1 + 2x_2 + 2x_1x_2 = x_1 + 2(1-x_1) + 2(x_1)(1-x_1) = -2x_1^2 + x_1 + 2$$

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

اول رابط M که به واسطه x_2 حساب می‌شود

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

تبدیل کنیم چون $\left(\frac{\partial M}{\partial x_1} \right)_{T,P,x_2}$ را می‌بینیم

$$\bar{V}_1 = 2 + 0.5(1-2) = 1.5$$

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

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

$$\bar{V}_2 = 2 - 0.5(1-2) = 2.5$$

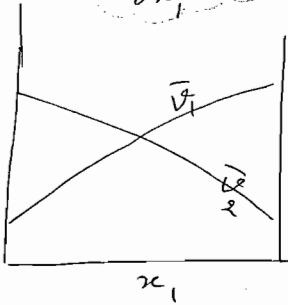
برای تعیین کمترین انرژی آزاد گیبس \bar{v}_1 و \bar{v}_2 را (در هر دو سمت) :

$$\bar{v}_1 = 2x_1^2 - 4x_1 + 3 \quad \rightarrow \quad \frac{\partial \bar{v}_1}{\partial x_1} = 4x_1 - 4 = -4(1-x_1) = -4x_2$$

$$\bar{v}_2 = 2x_1^2 + 2 \quad \rightarrow \quad \frac{\partial \bar{v}_2}{\partial x_1} = 4x_1$$

$$\Rightarrow \frac{\frac{\partial \bar{v}_1}{\partial x_1}}{\frac{\partial \bar{v}_2}{\partial x_1}} = \frac{-4x_2}{4x_1} = -\frac{x_2}{x_1}$$

این رابطه برای این مثال درست است
 این برای خواص \bar{M} ای درست است



در نتیجه اگر $\frac{\partial \bar{v}_1}{\partial x_1}$ مثبت باشد، $\frac{\partial \bar{v}_2}{\partial x_1}$ در منفی است و برعکس

$$x_1 d\bar{v}_1 + x_2 d\bar{v}_2 = 0$$

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

مکول ایده‌آل :
 مکول ایده‌آل مکتوبی است که افراد تشکیل دهنده آن هیچ تأثیری بر روی هم ندارند. در مکول ایده‌آل داریم :

$$\bar{v}_i = v_i$$

$$\bar{h}_i = h_i$$

$$v^{Real} = \sum x_i \bar{v}_i$$

$$v^{ideal} = \sum x_i v_i$$

$$\rightarrow v^{Real} - v^{ideal} = \sum x_i (\bar{v}_i - v_i)$$

$$v^{Real} - \sum x_i v_i = \Delta v_{mixing} = \sum x_i (\bar{v}_i - v_i)$$

تفسیر جمع با اثر اصلاحات

در مکول ایده‌آل تفسیر جمع برابر اصلاحات مساوی منفی است.

صفحه ۷۲ مصوبه سوالات سوال ۵۷

$$v = ax_1 + bx_2 + x_1x_2(4x_1 + 2x_2)$$

۴ grmal ۱ gr

۶ grmal ۲ gr

$$v(x_1=1, x_2=0) = v_1 = a$$

$$v(x_1=0, x_2=1) = v_2 = b$$

$$\rightarrow v^{ideal} = \sum x_i v_i = x_1 v_1 + x_2 v_2$$

$$v = ax_1 + bx_2$$

$$\Delta V_{\text{mixing}} = V - V^{\text{ideal}} = x_1 x_2 (4x_1 + 2x_2) \quad \begin{matrix} x_1 = 0.4 \\ x_2 = 0.6 \end{matrix}$$

$$\Rightarrow \Delta V_{\text{mixing}} = 0.4 \times 0.6 (4 \times 0.4 + 2 \times 0.6) = 0.24 \times 2.8 = 0.672 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$$

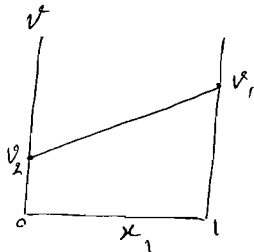
لتر بر مول

$$\Delta V_{\text{mixing}} = 0.672 (4+6) = 6.72 \text{ cm}^3$$

$$V = x_1 V_1 + x_2 V_2$$

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

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



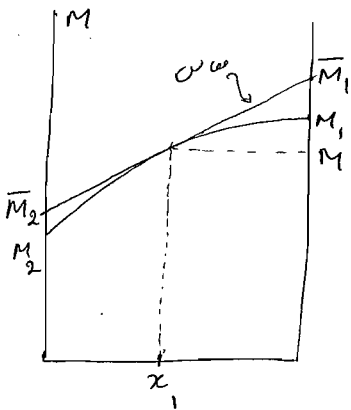
$$V = ax_1 + bx_2 + x_1 x_2 (4x_1 + 2x_2)$$

این رابطه همان V^{ideal} است
چون ضرایب x_1 و x_2 ثابت است

است پس باقر عملیات ΔV_{mixing} است

مقدار خالص پارسیال از این منحنی:

$$\bar{M}_1 = M_1 + (1-x_1) \left(\frac{\partial M}{\partial x_1} \right)_{T,P,x_2}$$



اگر به جای \bar{M}_1 به جای M منحنی M را به ما بدهند
مماس بر منحنی را در x_1 رسم می کنیم و امتدادی دهیم تا محورهای عمودی را قطع کند

قانون لیس - دویم

در جا فشار ثابت قانون لیس - دویم را به شکل زیر بیان می کنیم:

اگر در یک محلول دو جزئی خاصیت مولی جزئی را برای فرد دوم از ما بخواهند
در این صورت از قانون لیس - دویم استفاده می کنیم

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

مثال: حجم مولی جزئی ماده ۱ در یک محلول دو جزئی با رابطه $\bar{V}_1 = x_1 + 4$ داده می شود با فرض اینکه در دما ثابت \bar{V}_2 برابر برای \bar{V}_1 بر حسب فرد مولی لغزای بدست آورید. حجم ویژه \bar{V}_2 را برابر ۱۰ می دانند

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

$$x_1 d\bar{V}_1 + x_2 d\bar{V}_2 = 0 \Rightarrow x_1 d(x_1 + 4) + x_2 d\bar{V}_2 = 0 \Rightarrow d\bar{V}_2 = -\frac{x_1}{x_2} d\bar{V}_1 = \frac{x_1}{x_2} (-dx_1)$$

$$d\bar{V}_2 = \left(\frac{1-x_2}{x_2} \right) dx_2 = \frac{dx_2}{x_2} - dx_2 \rightarrow \bar{V}_2 = \ln x_2 - x_2 + C$$

$$\bar{V}_2(x_2=1) = V_2(x_2=1) = 10 \rightarrow 10 = \frac{RT}{P} - 1 + C \rightarrow C = 11$$

$$\rightarrow \bar{V}_2 = \ln x_2 - x_2 + 11$$

صفحه ۲۲۲ مصوبه سوالات سوال ۴ :

محلول یک فاز : $x_1 = 0.8$ و $x_2 = 0.2$ در دما و فشار ثابت و $dV_1 = 0.001$ و $dV_2 = ?$

$$x_1 d\bar{V}_1 + x_2 d\bar{V}_2 = 0 \rightarrow 0.8(0.001) + 0.2 d\bar{V}_2 = 0 \rightarrow d\bar{V}_2 = -0.004$$

حجم مولی فاز ۲ به میزان 0.004 مول کاهش می یابد. گزینه ۲

آیا برای فشار خاصیت غیری تعریف می شود یا نه ؟

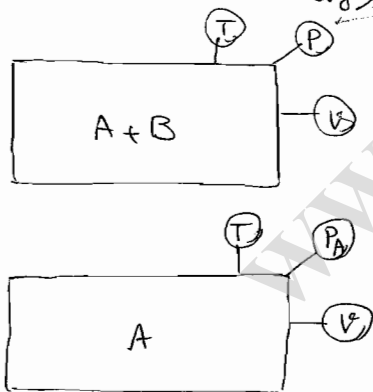
برای فشار خاصیت پارشیال تعریف نمی شود چون وابسته به حجم نیست.

فشار غیری از قانون Dalton و برای گازهای ایده آل درست آمده است.

اگر مخلوطی از گازهای ایده آل A و B را در ظرفی در دمای T و فشار P و حجم V قرار دهیم مقدار خاصیت

برابر است با مقدار همان خاصیت برای ماده A خالص در ظرفی به همان حجم و در همان دما.

P_A : فشاری است که ماده خالص A بر روی ظرف به همان حجم و در همان دما وارد می کند.



$$n_A + n_B = n_t$$

$$\frac{P_A V}{RT} + \frac{P_B V}{RT} = \frac{PV}{RT}$$

$$P_A + P_B = P$$

$$\left. \begin{aligned} n_A &= \frac{P_A V}{RT} \\ n_t &= \frac{PV}{RT} \end{aligned} \right\} \rightarrow y_A = \frac{P_A}{P} \rightarrow P_A = y_A \cdot P$$

$$P_B = y_B \cdot P$$

حواشی است که در مورد این یک کلاسیک برقرار است برای خواص پارشیال در مخلوط هم برقرار است :

$$g = h - TS \rightarrow \bar{g}_i = \bar{h}_i - T \bar{s}_i$$

$$dg = RT d \ln f \rightarrow d\bar{g}_i = RT d \ln \hat{f}_i$$

$$\Phi = \frac{f}{P} \rightarrow \hat{\Phi}_i = \frac{\hat{f}_i}{x_i P}$$

موضوعی وابسته به حجم نیست خاصیت پارشیال برای
فشاری تعریف نمی شود چون به فشاری جز از مخلوط
نیاز نداریم \hat{f}_i را تعریف می کنیم.

از طرفی از روابط بین حالت واقعی و حالت ایده آل دنبال می کنیم
حالت واقعی اما این را نمی توانیم در دسترس داشته باشیم.

$$\rightarrow \bar{g}_i - \bar{g}'_i = RT \ln \hat{f}_i - \underbrace{RT \ln (x_i P)}_{[RT \ln x_i + RT \ln P]}$$

$$\Rightarrow \bar{g}_i - \bar{g}'_i = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{x_i} - RT \ln P \quad \text{رابطه ①}$$

$$dg = RT d \ln f \quad \xrightarrow{\text{از طریق این رابطه بین صورت واقع و اصلاح آن برای محاسبه}} \quad g - g' = RT \ln f - RT \ln P$$

حرفین را در یک موکول جمع و نسبت به n_i دردی و شماره ۲ به مشتق می گیریم:

$$\Rightarrow \left[\frac{\partial (ng)}{\partial n_i} \right] - \left[\frac{\partial (ng')}{\partial n_i} \right] = RT \left[\frac{\partial (n \ln f)}{\partial n_i} \right] - RT \ln P$$

$\bar{g}_i \qquad \qquad \bar{g}'_i$

$$\Rightarrow \bar{g}_i - \bar{g}'_i = RT \left[\frac{\partial (n \ln f)}{\partial n_i} \right]_{T, P, n_{j \neq i}} - RT \ln P \quad \text{رابطه ②}$$

از مقایسه ① و ② \rightarrow

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

نتیجه ①: از رابطه فوق نتیجه می گیریم که ضریب پارشیال نسبت به $\ln f$ خاصیت پارشیال است.

دستی به فرمول هم ضریب پارشیال محلول را از ضریب پارشیال اوار به دست آوریم.

اگر: $\ln f = \sum x_i \ln \frac{\hat{f}_i}{x_i}$

نتیجه ②: برای ضریب پارشیال: $\sum x_i d \ln \frac{\hat{f}_i}{x_i} = 0$ رابطه یسیر - دوم برای ضریب پارشیال

$$\ln \frac{\hat{f}_i}{x_i} = \left[\frac{\partial (n \ln f)}{\partial n_i} \right]_{T, P, n_{j \neq i}} \quad \left. \begin{array}{l} \text{در رابطه با} \\ \text{مجموعه می بینیم} \end{array} \right\} \ln \frac{\hat{f}_i}{x_i P} = \left[\frac{\partial (n \ln \frac{f}{P})}{\partial n_i} \right]_{T, P, n_{j \neq i}}$$

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

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

این رابطه بود که $\ln \Phi$ ثابت - پارتنال میاری است

$$\Rightarrow \ln \Phi = \sum x_i \ln \hat{\Phi}_i$$

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

WWW.PARSPHD.COM

قانون لوش - رانل :
یک محلول چند جزئی را در نظر می گیریم. برای خود i دراصل محلول و خود i خاص در رابطه بر ای توان نوشت :

$$\bar{v}_i dp = RT d \ln \hat{f}_i \quad \text{بسی خود ا در محلول}$$

$$v_i dp = RT d \ln f_i \quad \text{" " " " خاص}$$

در رابطه (از هم می بینیم)

$$(\bar{v}_i - v_i) dp = RT d \ln \frac{\hat{f}_i}{f_i}$$

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

$$\text{و } \ln \frac{\hat{f}_i}{f_i} = \text{و } \ln \frac{P \cdot x_i}{P} = \ln x_i$$

$P \rightarrow 0$ $P \rightarrow 0$

در حالت خاص $f_i = P \cdot x_i$ و $\hat{f}_i = P$ است

$$\Rightarrow RT \ln \frac{\hat{f}_i}{f_i \cdot x_i} = \int_0^P (\bar{v}_i - v_i) dp$$

اگر فرض کنیم محلول ایده آل باشد برای محلول ایده آل $\bar{v}_i = v_i^*$

برای محلول ایده آل
 $\hat{f}_i = f_i \cdot x_i$

قانون لوشنر - رانفال

بر اساس قانون لوشنر - رانفال اگر f_i را بر حسب x_i رسم کنیم خط راستی بدست می آید که از مبدأ عبور می کند و شیب آن برابر f_i^* است.

فرض می کنیم یک محلول چند جزئی داریم. در صورتی که محلول ایده آل باشد نسبت لوشنر $f_i = f_i^* \cdot x_i$ از آنجا که همه محلول ها ایده آل نیستند بنابراین در یک محلول واقعی $f_i^{Real} = f_i^* \cdot x_i \cdot \delta_i$ که δ_i ضریب فعالیت فردی نامیده می شود.

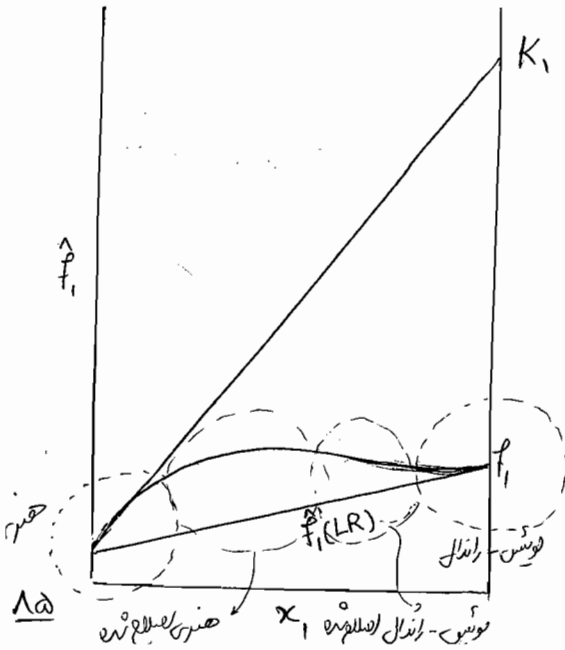
$$f_i^{Real} = f_i^* \cdot x_i \cdot \delta_i \quad \begin{cases} \delta_i > 1 & \text{انحراف (+)} \\ \delta_i = 1 & \text{محلول ایده آل} \\ \delta_i < 1 & \text{انحراف (-)} \end{cases}$$

$\delta_i = \frac{f_i^{Real}}{f_i^* \cdot x_i} = \frac{f_i^{Real}}{f_i^{ideal}}$

لا بی بود است.

ضریب فعالیت یک فرد در محلول (لا) عبارت است از نسبت فوگ سته یک فرد در محلول واقعی به فوگ سته آن فرد در محلول با فرض رفتار ایده آل.

ضریب فعالیت یک فرد در محلول (لا) تابعی از نوع محلول، دما، فشار و غلظت (فردی) می باشد.



یک محلول دوجزی را در نظر می گیریم:
 $f_i = f_i^* x_i$

در هر فردی دما و فشار فاصله بین منحنی و خط راست نشان دهنده خطای مطلق روش لوشنر - رانفال می باشد. همان طور که از منحنی مشخص است وقتی $x_i \rightarrow 0$ قانون لوشنر - رانفال با دقت خوبی می تواند برای محاسبه فوگ سته فرد \perp در محلول بکار رود. پس از قانون لوشنر رانفال برای محاسبه فوگ سته یک فرد در محلول زمانی می توان استفاده کرد که محلول از آن فرد غلیظ باشد (یا فردی آن ماده به نسبت کم باشد).

قانون لوسین - انزال اصطلاحی : $\hat{f}_i = f_i \cdot x_i \cdot \gamma_i$

$\gamma_i = 1$ حد
 $x_i \rightarrow 1$
 $\ln \gamma_i = 0$ حد
 $x_i \rightarrow 1$

قانون هنری :

شعری برای مایه فوق سته فرد ! در محلول که از فرد ! ضعیف است معنای حدی انتقار کرد. یعنی به جای استفاده از معنی در غلظت خاص پایین از فرد ! از معنی بر معنی استفاده کرد. یعنی در نقطه $x_i = 0$ معنی بر معنی رسم کرد و استاندارد تا محور عمودی از نقطه K_i قطع کند.

معادله این خط را می توان به شکل زیر نوشت :
 K_i ثابت هنری فرد ! می نامند

$\hat{f}_i = K_i \cdot x_i$ معنی است

چند نکته مهم :

- 1- ثابت هنری به دما، فشار و نوع محلول بستگی دارد و به غلظت بستگی ندارد. (چون همیشه معنی را در $x_i = 0$ رسم می کنیم)
- 2- ثابت هنری واحد فشار دارد.
- 3- روش مایه ثابت هنری :

$K_i = \lim_{x_i \rightarrow 0} \frac{\hat{f}_i}{x_i}$ ضعیف حدی مهم

- 4- اگر در یک محلول دوفازی فوق سته فرد ! از قانون هنری پیروی کند فوق سته فرد دوم از قانون لوسین - انزال پیروی می کند و برعکس.

صورت معادله قانون هنری

$\hat{f}_i = K_i \cdot x_i \cdot \gamma_i^*$ اصطلاحی

$\gamma_i^* = 1$ حد
 $x_i \rightarrow 0$
 $\ln \gamma_i^* = \phi$ حد
 $x_i \rightarrow 0$

ملاحظه شود که در صورتی که x_i برای درسی قانون لوسین - انزال اصطلاحی و قانون هنری اصطلاحی با وجود خط فقط از قانون لوسین - انزال استفاده می کنیم مگر آنکه تا حدی فرد ! در محلول از قانون هنری تبعیت می کند.

مسئله: فواید یک فرد در حضور دو فردی با رابطه زیر داده می شود. اگر برای همه فواید خود یک در مقابل از قانون

$$\left\{ \begin{array}{l} \hat{f}_1 = 4x_1^2 + 4x_1 + 3 \\ x_1 = 0.5 \end{array} \right. \quad ? \quad \text{چند درصد خط خواهیم داشت}$$

$$\hat{f}_1^{\text{Real}} = 4(0.5)^2 + 4(0.5) + 3 = 6$$

$$f_1 = \hat{f}_1(x_1=1) = 4 + 4 + 3 = 11$$

$$\hat{f}_1 = f_1 x_1 = 11 \times 0.5 = 5.5 \quad \text{نسبت - مثال}$$

$$\text{درصد خط} = \frac{6 - 5.5}{6} = \frac{0.5}{6} \times 100 = 8.33$$

$$y_1 = \frac{6}{5.5}$$

$$\hat{f}_1 = x_1 a e^{bx_2^2}$$

$$K_1 = ?$$

$$K_1 = \lim_{x_1 \rightarrow 0} \frac{\hat{f}_1}{x_1} = \lim_{x_1 \rightarrow 0} \frac{x_1 a e^{bx_2^2}}{x_1} = \lim_{\substack{x_1 \rightarrow 0 \\ x_2 \rightarrow 1}} a e^{bx_2^2} = a e^b$$

سوال ۲۲۳ صورت سوال

سوال ۲۲۳ صورت سوال

$$f = a + bp + cp^2 \quad z = ?$$

$$\ln \Phi = \int^p \left(\frac{z-1}{p} \right) dp$$

$$f = a + bp + cp^2 \Rightarrow \Phi = \frac{f}{p} = \frac{a}{p} + b + cp$$

$$\Rightarrow \ln \left(\frac{a}{p} + b + cp \right) = \int^p \left(\frac{z-1}{p} \right) dp \quad \begin{array}{l} \text{از فرمول مشتق نسبت به } p \\ (\ln u)' = \frac{u'}{u} \end{array} \rightarrow \frac{-\frac{a}{p^2} + c}{\frac{a}{p} + b + cp} = \frac{z-1}{p}$$

$$\Rightarrow z-1 = \frac{-\frac{a}{p} + cp}{\frac{a}{p} + b + cp} \Rightarrow z-1 = \frac{-a + cp^2}{a + bp + cp^2} \Rightarrow z = \frac{bp + 2cp^2}{a + bp + cp^2}$$

سوال ۲۰۲ مجموعہ سوالات سوال ۹۱ :

$$\hat{f}_1 = a x_1 e^{(b x_2^2 - c x_1)}$$

$$K_1 = ? \quad , \quad f_1 = ?$$

در سوال بی کافی K_1 نقد H_1

$$f_1 = \hat{f}_1(x_1=1) = a x_1 e^{(b x_2^2 - c x_1)} \Rightarrow f_1 = a e^{-c}$$

$$H_1 = \lim_{x_1 \rightarrow 0} \frac{\hat{f}_1}{x_1} = \lim_{\substack{x_1 \rightarrow 0 \\ x_2 \rightarrow 1}} \frac{a x_1 e^{(b x_2^2 - c x_1)}}{x_1} = a e^b$$

سوال ۴۹ مجموعہ سوالات سوال ۹۴ :

$$f = P^{scat}$$

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

چون دو ثابت است بنابراین فشار اشباع و ذراتی که فضا سته ثابت می ماند
وکی صورت فضا سته با افزایش فشار کاهش می یابد
پس تغییرات فضا سته باجهت و تغییرات جهت فضا سته Φ است

تغییر خواص ممتورینا میکی در اثر اختلاط :

اگر M یک خاصیت ممتورینا میکی از محلول مثل آبجالی ، انرژپی ، انرژسی رانجی ، انرژسی کینسی یا حجم یا عدد ذرات
تغییر خاصیت M در اثر اختلاط را با رابطه زیر تعریف می کنند

$$\Delta M_{mixing} = M - \sum x_i M_i$$

M : مقدار خاصیت M برای یک مول محلول

M_i : مقدار خاصیت M برای یک مول از فردی از اجزای خاصیت خاص می یابد

$\sum x_i M_i$: متوسط خاصیت M برای اجزای خاصیت

$$\Rightarrow \Delta M_{mixing} = \sum x_i \bar{M}_i - \sum x_i M_i$$

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

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

$$\Delta h_{mixing} = \sum x_i (\bar{h}_i - h_i)$$

$$\Delta S_{mixing} = \sum x_i (\bar{s}_i - s_i)$$

$$\Delta g_{mixing} = \sum x_i (\bar{g}_i - g_i)$$

چون فقط \bar{g}_i و g_i در رابطه بالا در حساب g_i و \bar{g}_i می نویسیم

$$dg = v dp - s dT + \sum \bar{g}_i dx_i \quad \rightarrow \quad \left(\frac{\partial g}{\partial P} \right)_{T, x_i} = v, \quad \left(\frac{\partial g}{\partial T} \right)_{P, x_i} = -s$$

$$\rightarrow \Delta v_{\text{mixing}} = \sum x_i (\bar{v}_i - v_i) = \sum x_i \left[\frac{\partial (\bar{g}_i - g_i)}{\partial P} \right]_{T, x_i}$$

$$\Delta s_{\text{mixing}} = \sum x_i (\bar{s}_i - s_i) = - \sum x_i \left[\frac{\partial (\bar{g}_i - g_i)}{\partial T} \right]_{P, x_i}$$

رابطه نیسن-همپتون:

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

$$\rightarrow h = -T^2 \left[\frac{\partial (g/T)}{\partial T} \right]_{P, x}$$

$$\rightarrow \Delta h_{\text{mixing}} = \sum x_i (\bar{h}_i - h_i) = -T^2 \sum x_i \left[\frac{\partial \left(\frac{\bar{g}_i - g_i}{T} \right)}{\partial T} \right]_{P, x_i}$$

صل به g_i و \bar{g}_i با حساب نیسن و در رابطه فوق قرار دهیم.

$$\bar{g}_i - g_i = RT \ln \hat{f}_i - RT \ln f_i$$

$$\bar{g}_i - g_i = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{f_i} = RT \ln \hat{a}_i$$

نسبت $\frac{\hat{f}_i}{f_i}$ نسبت یک خود در محلول به f_i در حالت استاندارد همان خود را \hat{a}_i می نامیم.

خاصیت پارینال همگام

$$\hat{a}_i = \frac{\hat{f}_i x_i \gamma_i}{f_i} \rightarrow \hat{a}_i = x_i \gamma_i$$

چند نکته مهم:

۱) \hat{a}_i اکتیویته و واحد ندارد. (بی بعد است)

۲) اکتیویته تابعی از نوع محلول، دما، فشار و غلظت می باشد.

۳) در یک محلول ایده آل $\hat{a}_i = x_i$ (زیاده از $\hat{a}_i = x_i$ می باشد). (فعالیت یک خود در یک محلول ایده آل برابر است با فرمول آن ماده)

۴) فعالیت یک خود در یک محلول \hat{a}_i همواره کوچکتر از یک است.

(اگر فعالیت یک خود در محلول بزرگتر از یک باشد منجر به عدم استراحت پذیری خواهد شد.)

$$\bar{g}_i - g_i = RT \ln \hat{a}_i$$

$$\bar{g}_i - g_i = RT \ln x_i \quad (\text{New-John})$$

① $\xrightarrow{\text{New-John } \rightarrow \text{Ideal } \sigma_0}$

$$\Delta \bar{v}_{\text{mixing}} = 0$$

$$\Delta h_{\text{mixing}} = 0$$

$$\frac{\Delta S_{\text{mixing}}}{R} = - \sum x_i \ln x_i$$

$$\frac{\Delta \bar{g}_{\text{mixing}}}{RT} = \sum x_i \ln x_i$$

$$\Delta u_{\text{mixing}} = 0$$

$$\Delta C_{p, \text{mixing}} = 0$$

$$\Delta C_{v, \text{mixing}} = 0$$

② $\xrightarrow{\text{برای محلول های واقعی}}$

$$\frac{\Delta \bar{g}_{\text{mixing}}}{RT} = \sum x_i \ln \hat{a}_i$$

$\Delta S_{\text{mixing}} > 0$ ارتباط یک فرآیند بازگشت پذیر است و چون بازگشت پذیر است پس $\Delta S_{\text{mixing}} > 0$

③ $\xrightarrow{\text{برای محلول ایده‌آل}}$

$$\frac{\Delta S_{\text{mixing}}}{R} = - \sum x_i \ln x_i$$

$$x_i < 1 \rightarrow \ln x_i < 0 \rightarrow \Delta S_{\text{mixing}} > 0$$

④ $\xrightarrow{\text{برای محلول ایده‌آل ۲ جزئی}}$

$$\frac{\Delta S_{\text{mixing}}}{R} = -x_1 \ln x_1 - x_2 \ln x_2$$

$$= -x_1 \ln x_1 - (1-x_1) \ln(1-x_1)$$

$$\frac{\partial \left(\frac{\Delta S_{\text{mixing}}}{R} \right)}{\partial x_1} = 0 \rightarrow x_1 = 0.5, x_2 = 0.5$$

تعیین استودی در این اصطلاح در نقطه دو جزئی زمانی \max است که فرض می‌شود
 ماکسیمم آن ۰.۵ است
 ماکسیمم آن ۰.۵ است

5

$$\frac{\Delta g_{mixing}}{RT} = \sum x_i \ln x_i$$

$$x_i < 1 \rightarrow \ln x_i < 0 \rightarrow \Delta g_{mixing} < 0$$

اصطلاح یک فرایند خودبه خود است و با کاهش انرژی نیز همراه است (فرایند غیر خودبه خود بالاترین انرژی نیز محتمل است)

6 تغییر انرژی نیز در اثر اصطلاح در یک منظومه دوجزی، زمانی صدق است که فری مولی لغزاد اول با هم برابر و مساوی 0.5 باشد. (اثبات من ΔS_{mixing})

$$7) \frac{\Delta g_{mixing}}{RT} = - \frac{\Delta S_{mixing}}{R} \Rightarrow \Delta g_{mixing} + T \Delta S_{mixing} = 0 \quad \text{در حالت تعادل}$$

8 اگر در اصطلاح دوجزی $\alpha_i > 1$ باشد، $\Delta g_{mixing} > 0$ خواهد بود پس اصطلاح غیر خودبه خودی است

WWW.PARSPHD.COM

Excess function

خواص فازها یا خواص فردی :
 اگر M یک خاصیت مستقیم باشد M^E را به صورت زیر تعریف می‌کنیم :

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

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

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

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

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

$\frac{g^E}{RT}$ را می‌توان به هم بست به $\ln \gamma_i$ است
 پارسیال $\frac{g^E}{RT}$ است

پارسیال : $\Delta M_{mixing} = M - \sum x_i M_i$

$$\Rightarrow M = \Delta M_{mixing} + \sum x_i M_i$$

$$M^E = M - M^{ideal} \Rightarrow g^E = (\sum x_i g_i + \Delta g_{mixing}^{Real}) - (\sum x_i g_i + \Delta g_{mixing}^{ideal}) = \Delta g_{mixing}^{Real} - \Delta g_{mixing}^{ideal} = \Delta g^E$$

$$\ln \gamma_i = \left[\frac{\partial \left(\frac{ng^E}{RT} \right)}{\partial n_i} \right]_{T, P, n_{j \neq i}}$$

$$\sum x_i d \ln \gamma_i = 0$$

ارتباط بین $\ln \gamma_i$ و g^E را برای صورت فعالیت می‌نویسیم :

نشان می‌دهد برای u, h, v, c_p, c_v خاصیت :

$$M = u, h, v, c_p, c_v \Rightarrow \Delta M_{mixing}^{ideal} = 0$$

$$\Rightarrow \Delta M^E = M^E = \Delta M_{mixing}^{Real}$$

$$\ln \gamma_i = \left[\frac{\partial \left(\frac{ng^E}{RT} \right)}{\partial n_i} \right]_{T, P, n_{j \neq i}}$$

مکانیسم صورت فعالیت :
 برای u, h, v, c_p, c_v خاصیت از رابطه زیر استفاده می‌کنیم :

سپت انتر رابطه برای $\frac{g^E}{RT}$ داشته باشیم می توانیم هر یک معادله را درست آوریم .

سبب رد شدن - کسری :

$$\frac{g^E}{RTx_1x_2} = A + B(x_1 - x_2) + C(x_1 - x_2)^2 + \dots$$

برای محلول هایی که افزایش تشکیل دهنده آن از نظریه همان در ... نزدیک به هم باشد می توان از ضرایب C به بعد چشم پوشی کرد بنابراین :

معادله مارتینوس (دو پارامتری)

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

درست است که اگر $\frac{g^E}{RTx_1x_2}$ بر حسب $x_1 - x_2$ خطی باشد نام معادله چیست .

$x_1 + x_2 = 1 \rightarrow \frac{g^E}{RTx_1x_2} = A(x_1 + x_2) + B(x_1 - x_2)$

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

$\Rightarrow \frac{g^E}{RTx_1x_2} = A_{21}x_1 + A_{12}x_2$

اگر به هم نرسیم بین مولکولها می تشکیل دهنده محلول خطی کم باشد در این صورت در سبب رد شدن - کسری در تمام ضرایب به غیر از A می توان چشم پوشی کرد :

معادله مارتینوس (یک پارامتری)

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

$\Rightarrow \frac{g^E}{RT} = Ax_1x_2$

مثال: یک محلول دو جزئی از ترکیب فیزیکی با رابطه $\frac{g^E}{RT} = \beta x_1x_2$ (که β از خود وابسته نیست) (الف) ضرایب فعالیت فرد از فرد 2 (ب) ثابت هنری فرد 1 و فرد 2 (ج) ضرایب فعالیت در وقت به هم می رسد برای فرد 1 و فرد 2 (د) ضرایب فعالیت فرد 1 و فرد 2 بر مبنای قانون هنری .

$$\ln \gamma_1 = \left[\frac{\partial \left(\frac{ng^E}{RT} \right)}{\partial n_1} \right]_{T, P, n_2} \quad , \quad \frac{g^E}{RT} = \beta x_1x_2$$

$$\frac{ng^E}{RT} = n\beta \frac{n_1}{n} \cdot \frac{n_2}{n} \rightarrow \frac{ng^E}{RT} = \beta \frac{n_1n_2}{n} \quad \rightarrow n = n_1 + n_2$$

$$\ln \delta_1 = \left[\frac{\partial \left(\frac{\beta n_1 n_2}{n} \right)}{\partial n_1} \right]_{T, P, n_2} = \beta n_2 \left[\frac{n - n_1}{n^2} \right] = \frac{\beta n_2^2}{n^2} = \beta x_2^2 \quad (الف)$$

$$\Rightarrow \ln \delta_1 = \beta x_2^2 \quad \rightarrow \quad \delta_1 = e^{\beta x_2^2}$$

$$\ln \delta_2 = \beta x_1^2 \quad \rightarrow \quad \delta_2 = e^{\beta x_1^2}$$

ضرورت فعالیت برای فرد ۱ وقتی که مخلوط از فرد ۱ بی نهایت رقیق است راه به شکل زیر نشان می دهیم:

$$\gamma_1^\infty = \lim_{x_1 \rightarrow 0} \delta_1 = \lim_{x_1 \rightarrow 0} e^{\beta x_2^2} = e^\beta \quad \Rightarrow \quad \delta_1^\infty = e^\beta \quad (ع)$$

$$\gamma_2^\infty = \lim_{x_2 \rightarrow 0} \delta_2 = \lim_{x_2 \rightarrow 0} e^{\beta x_1^2} = e^\beta \quad \Rightarrow \quad \delta_2^\infty = e^\beta$$

نکته: اگر $\frac{g^E}{RT} = \beta x_1 x_2$ بود ضرورت فعالیت در صورت بی نهایت برای فرد ۱ و ۲ بهم برابر است.

$$K_1 = \lim_{x_1 \rightarrow 0} \frac{f_1^\wedge}{x_1} = \lim_{x_1 \rightarrow 0} \frac{f_1 x_1 \delta_1}{x_1} = \lim_{x_1 \rightarrow 0} f_1 e^{\beta x_2^2} \quad \Rightarrow \quad K_1 = f_1 e^\beta$$

$$K_2 = f_2 e^\beta$$

باروری e^β به عنوان ثابت کرد:

$$\Rightarrow \begin{cases} K_1 = f_1 \delta_1^\infty \\ K_2 = f_2 \delta_2^\infty \end{cases}$$

$$\left\{ \frac{K_1}{K_2} = \frac{f_1}{f_2} \right.$$

(د) ضرورت فعالیت برضای قانون هنری

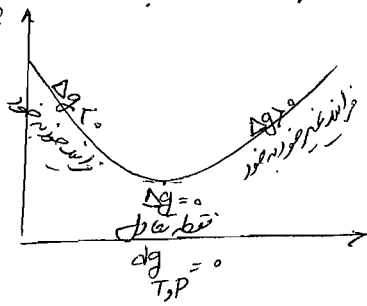
$$f_1^\wedge = f_1 x_1 \delta_1 = K_1 x_1 \delta_1^* \quad \Rightarrow \quad f_1 \delta_1 = K_1 \delta_1^*$$

$$\Rightarrow f_1 e^{\beta x_2^2} = (f_1 e^\beta) \delta_1^* \quad \Rightarrow \quad \begin{cases} \delta_1^* = e^{\beta(x_2^2 - 1)} \\ \delta_2^* = e^{\beta(x_1^2 - 1)} \end{cases}$$

تعادل :

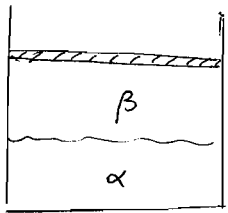
تعادل از لحاظ میکرو و کلوس ریاضی برقرار می شود که در دما و فشار ثابت از برای یک سیستم به حداقل مقدار برسد یعنی :

$$dG_{T,P} = 0$$



یک محلول دو جزئی را در زیر پیستون به حالت تعادل فزونی در کسب :

تعادل فزونی مقدار مول هسی α که فاز α را ترک می کند برابر است با مقدار مول هسی α که وارد فاز α می شود (تعادل برابری)



$$dg_{T,P} = 0 \rightarrow dg_{T,P}^{\alpha} + dg_{T,P}^{\beta} = 0$$

$$\rightarrow (vdp - sdt + \sum \bar{g}_i dn_i)^{\alpha} + (vdp - sdt + \sum \bar{g}_i dn_i)^{\beta} = 0$$

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

$$\rightarrow \sum \bar{g}_i^{\alpha} dn_i^{\alpha} + \sum \bar{g}_i^{\beta} dn_i^{\beta} = 0 \rightarrow \sum (\bar{g}_i^{\alpha} - \bar{g}_i^{\beta}) dn_i^{\alpha} = 0$$

$$\rightarrow \bar{g}_i^{\alpha} = \bar{g}_i^{\beta} \rightarrow \mu_i^{\alpha} = \mu_i^{\beta} \quad (\text{پتانسیل شیمیایی})$$

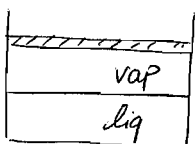
$$RT \ln \hat{f}_i^{\alpha} = RT \ln \hat{f}_i^{\beta} \rightarrow \hat{f}_i^{\alpha} = \hat{f}_i^{\beta}$$

$$\hat{f}_i^{\alpha} = \hat{f}_i^{\beta}$$

$$\hat{a}_i^{\alpha} = \hat{a}_i^{\beta}$$

شرط تعادل این است که نقطه حوزی در دو فاز با هم برابر باشد. حوزی عبارت است که مشخص کننده اندر شرط تعادل هستند.

بررسی تعادل در یک محلول دو جزئی و استخراج نتیجه :



می خواهیم x_1, x_2, y_1, y_2 را بدست آوریم.

در تعادل

$$\hat{f}_1^{liq} = \hat{f}_1^{vap}$$

$$\hat{f}_2^{liq} = \hat{f}_2^{vap}$$

۱۱ روش $\Phi - \Phi$: برای اخراج فاز مایع و فاز بخار از حالت ایده‌آل از ضریب متوسط استفاده می‌کنیم.

$$\hat{\Phi}_i^L = \frac{f_i^L}{x_i P} \quad \left\{ \begin{array}{l} \hat{P}_i^L = \hat{P}_i^V \\ \hat{P}_2^L = \hat{P}_2^V \end{array} \right. \quad x_i P \hat{\Phi}_i^L = y_i P \hat{\Phi}_i^V \Rightarrow x_i \hat{\Phi}_i^L = y_i \hat{\Phi}_i^V$$

$$\hat{\Phi}_i^V = \frac{f_i^V}{y_i P} \quad \left. \begin{array}{l} x_1 \hat{\Phi}_1^L = y_1 \hat{\Phi}_1^V \\ x_2 \hat{\Phi}_2^L = y_2 \hat{\Phi}_2^V \end{array} \right\}$$

$$x_1 + x_2 = 1$$

$$y_1 + y_2 = 1$$

۴ معادله ۴ مجهول داریم x_1, x_2, y_1, y_2 بدست می‌آید

($\hat{\Phi}_1^L, \hat{\Phi}_2^L, \hat{\Phi}_1^V, \hat{\Phi}_2^V$ را برای معلوم باشند)

برای محاسبه $\hat{\Phi}_1^L$ و $\hat{\Phi}_1^V$ فرضیات ساده شده‌ای را در نظر می‌گیریم.

تک تک تعیین اولیه از فرد مولی در ۲ در فاز بخار و مایع بدست آوریم.

فرضیات : ۱- فاز بخار ایده‌آل فرض می‌شود. $\hat{\Phi}_i^V = 1$
 ۲- فاز مایع ایده‌آل فرض می‌شود.
 ۳- ضریب متوسط هر فرد بی‌صفت کامل برابری با فشار اشباع در همان دما.

$$\hat{\Phi}_i^L = \frac{f_i^L}{x_i P} = \frac{f_i x_i}{x_i P} = \frac{f_i}{P}$$

$$f_i = P_i^{sat}$$

با این فرضیات x_1, x_2, y_1, y_2 محاسبه می‌شوند :

$$\left. \begin{array}{l} x_1 \cdot \frac{P_i^{sat}}{P} = y_1 x_1 \Rightarrow x_1 P_i^{sat} = y_1 P \\ x_2 P_2^{sat} = y_2 P \\ x_1 + x_2 = 1 \\ y_1 + y_2 = 1 \end{array} \right\} \rightarrow \begin{array}{l} x_1 = \checkmark \\ x_2 = \checkmark \\ y_1 = \checkmark \\ y_2 = \checkmark \end{array}$$

۱۲ روش $\Phi - \Phi$: برای اخراج فاز بخار از حالت ایده‌آل از ضریب متوسط برای اجزای فاز مایع از حالت ایده‌آل از ضریب فعالیت استفاده می‌کنیم.

$$f_i^L = f_i x_i \gamma_i$$

$$\hat{\Phi}_i^V = \frac{f_i^V}{y_i P} \rightarrow f_i^V = y_i P \hat{\Phi}_i^V$$

$$\hat{f}_i^L = \hat{f}_i^V \Rightarrow f_i x_i \gamma_i = y_i P \hat{\Phi}_i^V$$

$$\rightarrow \begin{cases} f_1 x_1 \gamma_1 = y_1 P \hat{\Phi}_1^V \\ f_2 x_2 \gamma_2 = y_2 P \hat{\Phi}_2^V \\ x_1 + x_2 = 1 \\ y_1 + y_2 = 1 \end{cases}$$

عین‌جایگاه f_1, γ_1 و $\hat{\Phi}_1^V$ را ثابت کنید
شقیه به نام را تو فرضیات ساده‌کننده ای به
شکل زیر در نظر گرفت.

فرضیات :

(۱) فاز بخار را ایده‌آل در نظر گرفته‌ایم : $\hat{\Phi}_i^V = 1$

خطای این فرض ضعیف کم است

(۲) ضریب مستحضر خود را برابر با ضرایب اشباع در محلول در نظر می‌گیریم

خطای این فرض کم است

(۳) فاز مایع را ایده‌آل در نظر می‌گیریم : $\gamma_i = 1$

شیرین خط در فرضیات را تو مربوط به شش‌گانه است

(*) از اینجا به بعد تمام روابط فردی قرار است

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

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

صفت‌های محلول را برابر P_1^{sat} و P_2^{sat} معلوم است. خط محلول را هم داریم

$$x_1 \gamma_1 y_1 + x_2 \gamma_2 y_2 = 1$$

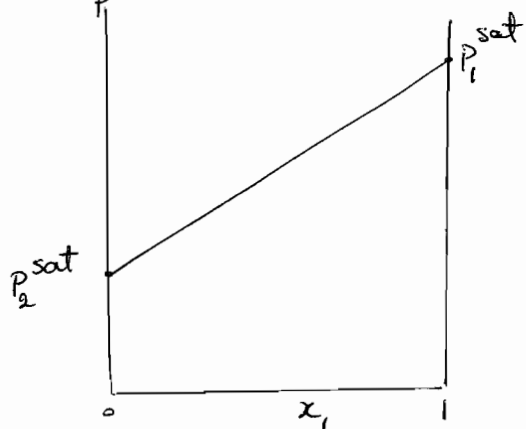
از وضع در رابط : $P = x_1 P_1^{sat} + x_2 P_2^{sat}$

فرد ۱ فردی قرار است پس فشار بخار بالاتری دارد لذا
فرد ۲ در صورتی قرار است پس دمای جوش بالاتری دارد

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

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

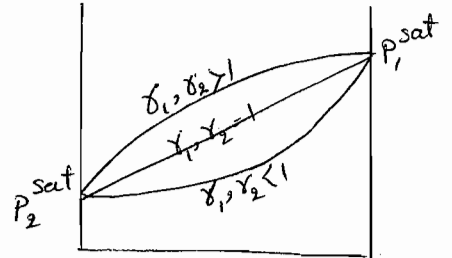
در یک محلول ایده‌آل اگر P را رسم کنیم خط راستی
به دست می‌آید که شیب آن $P_1^{sat} - P_2^{sat}$ است



همان طریقی که نسبت به سیرین خاص در فرضیات را توی روابط به وزن سوم می اندازیم فازهای اغلب ایدئال نیز باید و باید در محاسبات آن ولا را در نظر بگیریم بنابراین شرایط قابل به شکل زیر نوشته می شوند

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

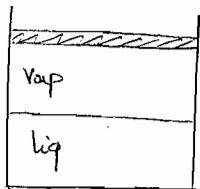
$$x_2 P_2^{sat} \gamma_2 = y_2 P$$



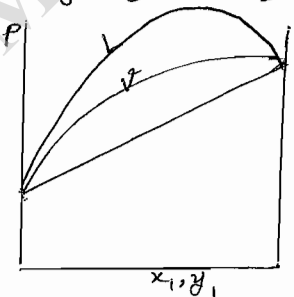
از معادله درجه اول: $P = x_1 P_1^{sat} \gamma_1 + x_2 P_2^{sat} \gamma_2$ انحراف (+) $\gamma_1, \gamma_2 > 1$ $\rightarrow P > P_{ایدئال}$

انحراف (-) $\gamma_1, \gamma_2 < 1$ $\rightarrow P < P_{ایدئال}$

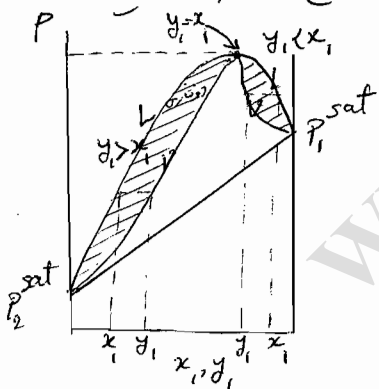
از اینجا به بعد حوشی که رسم می کنیم برای حالت انحراف مثبت است



همیشه فشار فازهای از فشار فاز کار بیشتر است

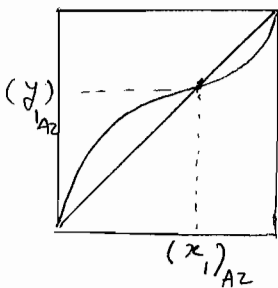


در موارد انحراف فاز بخار و فاز مایع از حالت ایدئال به دوری است که همین فازهای و فاز کار محدودتر است



یک نقطه قطع می کنند این نقطه را نقطه آزنوتروپ می نامیم

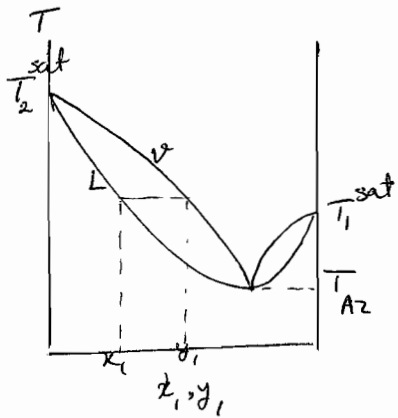
$$\left. \begin{matrix} x_1 = y_1 \\ x_2 = y_2 \end{matrix} \right\} \text{نقطه آزنوتروپ}$$



x_1	y_1
0.1	0.15
0.2	0.22
0.28	0.29
0.35	0.33
0.48	0.46
...	...

⊛ اگر معادله انحراف مثبت از حالت ایدئال داشته باشد و این مخلوط طدام آزنوتروپ باشد، آزنوتروپ از نوع max فشار خواهد بود.

در صورتی که $P < P_2^{sat}$ می توانیم مستقیم رو فازی داشته باشیم.



اگر نقطه دما برابر حسب x_1 و y_1 رسم کنیم
چون $T_2^{sat} > T_1^{sat}$ است

نقطه‌های جوش بر حسب x_1 و y_1 خط نیست

اگر یک محلول دمای انحراف مثبت باشد و دمای آن از T_2^{sat} باشد

آن نقطه از نوع min نقطه جوش خواهد بود

در محدوده $T_{Az} < T < T_2^{sat}$ سیستم می‌تواند دوقازی باشد

محاسبات مربوط به نقطه آزنوتروپ:

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

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

$$\frac{\text{در نقطه آزنوتروپ}}{x_1 = y_1, x_2 = y_2} \left\{ \begin{array}{l} P_{Az} = \gamma_1 P_1^{sat} \\ P_{Az} = \gamma_2 P_2^{sat} \end{array} \right.$$

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

این نقطه آزنوتروپ وجود داشته باشد یا نه؟

فرهنگ ترکیب دما را در نقطه آزنوتروپ از این رابطه استفاده می‌کنیم

مثال: در یک محلول دوقازی $\frac{P_1}{P_2} = 2$ و $\frac{P_1^{sat}}{P_2^{sat}} = 2$ در فاصله نقطه آزنوتروپ را بدست آورید

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

فرض کنیم سیستم آزنوتروپ طرزین

$$\frac{e^{x_1^2}}{e^{x_2^2}} = 2 \rightarrow e^{x_1^2 - x_2^2} = 2 \rightarrow (x_1 - x_2)(x_1 + x_2) = \ln 2 = 0.7$$

$$\rightarrow \begin{cases} x_1 - x_2 = 0.7 \\ x_1 + x_2 = 1 \end{cases} \rightarrow \begin{cases} x_1 = 0.85 \\ x_2 = 0.15 \end{cases}$$

چون $x_1 < 0.15$ پس سیستم آزنوتروپ ندارد و فراسوی $x_2 = 0.15$ است

روش تشخیص وجود نقطه آزنوتروپ در یک محلول دوقازی:

$$k_1 = \frac{y_1}{x_1} \quad \alpha_{12} = \frac{y_1/x_1}{y_2/x_2} = \frac{k_1}{k_2}$$

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

$$k_1 = k_2 = 1 \rightarrow \alpha_{12} = 1$$

چون از دوقازی می‌توان به همات محلول ساخت پس نمی‌توان α_{12} را برای به همات محلول می‌سازد که همین

برای یک مخلوط دوقطری x_1 و x_2 و y_1 و y_2 مختلف همبستگی پس α_{12} که تابع پیوسته است به α_{12} ، از صورت صوری
 بدیهه می‌شود.

- $\alpha' = \lim_{x_1 \rightarrow 0} \alpha_{12}$
 $\alpha'' = \lim_{x_1 \rightarrow 1} \alpha_{12}$
- 1) $\alpha', \alpha'' > 1 \rightarrow$ از نزدیک فشار
 - 2) $\alpha', \alpha'' < 1 \rightarrow$ از نزدیک فشار
 - 3) یکی از فشار α' و α'' نزدیک 1 از یک درجه کوچکتر از یک از نزدیک فشار
- $\left. \begin{array}{l} \gamma_1^\infty, \gamma_2^\infty > 1 \leftarrow \text{از نزدیک Max فشار} \\ \gamma_1^\infty, \gamma_2^\infty < 1 \leftarrow \text{از نزدیک Min فشار} \end{array} \right\}$
- α' و α'' را بدست آوریم.

$$\alpha_{12} = \frac{y_1/x_1}{y_2/x_2} = \frac{\gamma_1 P_1^{sat} / P}{\gamma_2 P_2^{sat} / P} \Rightarrow \alpha_{12} = \frac{\gamma_1 P_1^{sat}}{\gamma_2 P_2^{sat}}$$

$\alpha' = \lim_{x_1 \rightarrow 0} \alpha_{12} \Rightarrow \alpha' = \frac{\gamma_1^\infty P_1^{sat}}{P_2^{sat}}$

$\alpha'' = \lim_{\substack{x_1 \rightarrow 1 \\ x_2 \rightarrow 0}} \alpha_{12} \Rightarrow \alpha'' = \frac{P_1^{sat}}{\gamma_2^\infty P_2^{sat}}$

صوری سوالات بعدی است α_{12}

$$\ln \gamma_1 = \frac{A}{\left(1 + \frac{A x_1}{B x_2}\right)^2}$$

$A = 1.7416$
 $B = 1.8044$

$$\ln \gamma_2 = \frac{B}{\left(1 + \frac{B x_2}{A x_1}\right)^2}$$

$T = \rightarrow P_1^{sat} = 181.5 \text{ mm-Hg}$
 $P_2^{sat} = 119.6 \text{ mm-Hg}$

$\gamma_1^\infty = \lim_{x_1 \rightarrow 0} \gamma_1 = e^A$

$\gamma_2^\infty = \lim_{x_2 \rightarrow 0} \gamma_2 = e^B$

$$\alpha' = \frac{\gamma_1^\infty P_1^{sat}}{P_2^{sat}} = e^{1.7416} \times \frac{181.5}{119.6} > 1$$

$$\alpha'' = \frac{P_1^{sat}}{\gamma_2^\infty P_2^{sat}} = \frac{181.5}{e^{1.8049} \times 119.6} < 1$$

مطلوب از ترتیب بارر $\gamma_1^\infty, \gamma_2^\infty > 1$

مطلوب از ترتیب نوع max فشار و min نقطه جوش بارر.

نقطه حباب و نقطه شبنم :
 نقطه شبنم : ترکیب مخلوط گاز را بر اساس اولین نقطه اس که در آن یک قطره مایع تشکیل می شود نقطه شبنم نام دارد. در نقطه شبنم

$$\sum x_i = 1$$

$$x_i P_i^{sat} \gamma_i = y_i P \Rightarrow \sum \frac{y_i P}{P_i^{sat} \gamma_i} = 1$$

$$P_{Dew} = \frac{1}{\sum \frac{y_i}{\gamma_i P_i^{sat}}}$$

آنتالپی مایع باید :

$$P_{Dew} = \frac{1}{\sum \frac{y_i}{P_i^{sat}}}$$

نقطه حباب : ترکیب مخلوط مایع را بر اساس اولین حباب بخار مایع مشاهده شود نقطه حباب نام دارد. در نقطه حباب :

$$\sum y_i = 1$$

$$x_i P_i^{sat} \gamma_i = y_i P \Rightarrow \sum \frac{x_i P_i^{sat} \gamma_i}{P} = 1$$

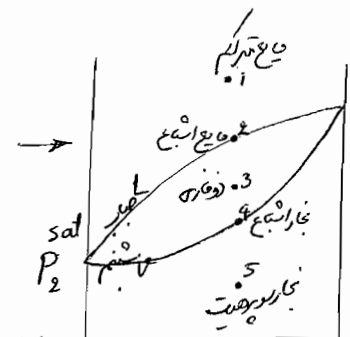
$$P_{Bubble} = \sum x_i P_i^{sat} \gamma_i$$

آنتالپی مایع باید :

$$P_{Bubble} = \sum x_i P_i^{sat} \gamma_i$$

توجه : در روابط که نوشته ایم از ابتدا فرض کرده بودیم که گاز ایده آل است.

$z_1 = 0.4$
 $P = 70 \text{ kPa}$
 $P_1^{sat} = 80 \text{ kPa}$
 $P_2^{sat} = 60 \text{ kPa}$



- صفحه ۲۷ مجموعه سوالات تست ۱۱
- ① نقطه $P > P_{Bubble}$
 - ② نقطه $P = P_B$
 - ③ نقطه $P_D (P < P_B)$
 - ④ نقطه $P = P_D$
 - ⑤ نقطه $P < P_D$

$$P_B = \sum x_i P_i^{sat} = (0.4 \times 80) + (0.6 \times 60) = 68 \text{ kPa} \xrightarrow{P=70} P > P_B$$

بنابراین مایع اشباع است.

سیکل‌ها :

سیکل‌ها را به دو دسته تقسیم می‌کنیم
 { سیکل‌های توانی
 سیکل‌های تبریدی

سیکل‌های توانی سیکل‌هایی هستند که در آنها کار تولید می‌کنند و در سیکل رانندگی موتور حرارتی کار می‌کنند

سیکل‌های تبریدی سیکل‌هایی هستند که از آنها کار می‌گیرند تا در آنها از منبع سرد به منبع گرم منتقل کنند مثل سیکل تبریدی کارنو، سیکل تبریدی تراکم، سیکل تبریدی چرخشی

سیکل‌ها را به دو دسته دیگر هم تقسیم می‌کنند
 { سیکل‌های گرمایشی
 سیکل‌های یخ‌ساز

سیکل‌های گرمایشی سیکل‌هایی هستند که سال فعال فقط تقویت می‌کنند و در حالت سایل

فعال عوض نمی‌شود مثل سیکل تبریدی کارنو، موتور حرارتی کارنو، سیکل تبریدی تراکم، سیکل رانندگی

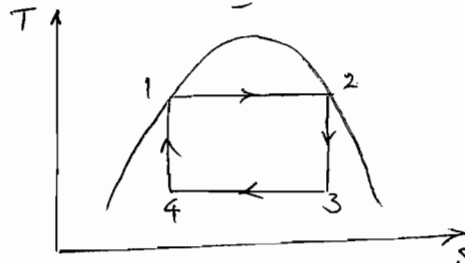
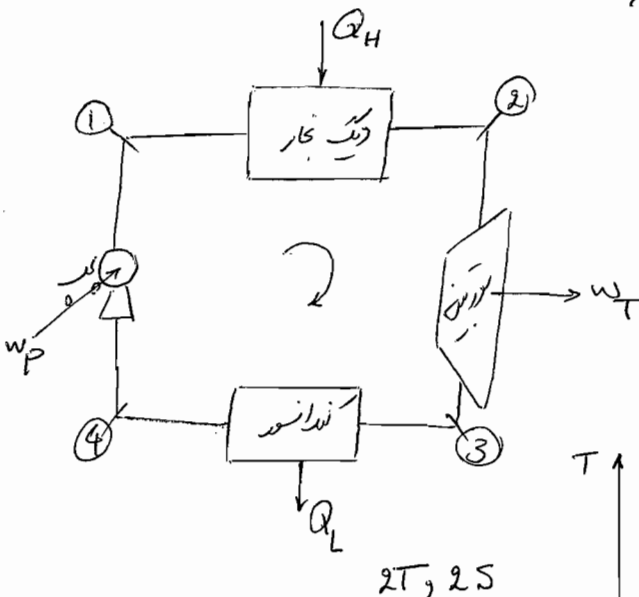
سیکل‌های یخ‌ساز سیکل‌هایی هستند که در آنها سایل فعال تقسیم می‌کنند و در حالت سایل

فعال عوض می‌شود مثل سیکل تبریدی، موتورهای چرخشی

موتور حرارتی کارنو : 2T, 2S

در دو نقطه قرار می‌گیرد و در حالت تبریدی

انطباق و تراکم در حالت تبریدی (انرژی تبریدی)



اشکال اول موتور حرارتی کارنو این است که در نقطه 4 در دوری به لب منقطع از جامع و بخار است.

$$\left. \begin{aligned} T &= de \\ P &= de \\ \text{دوره } Q \end{aligned} \right\} \text{اشکال دوم این است که ساخت بدلی با شرایط}$$

تقابل بین بخار و جرم در امکان پذیر نیست

اشکال سوم هم مثل اشکال دوم است اما در تعداد

بنا بر این موتور حرارتی کارنو از نظر عملی امکان پذیر نیست لذا سیکل دیگری به نام سیکل رانکین تعریف می کنند:

سیکل رانکین:

2P و 2S

① در سیکل رانکین اشکالات سیکل موتور حرارتی کارنو برطرف شده است

سیکل رانکین سیکل چگالی نسبی و گاهی بخار می باشد

② در سیکل رانکین دوری به لب جامع اشباع می باشد در صورتی که در سیکل کارنو منقطع از بخار و جامع بود

③ فرایند تراکم در لب در سیکل رانکین از فرایند تراکم است

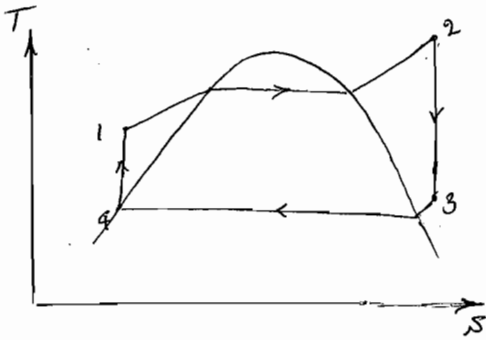
④ فرایند ذوب حرارت در لب بخار در فشار ثابت صورت می گیرد

⑤ فرایند انبساط در توربین از فرایند تراکم است

⑥ فرایند دفع حرارت در تعداد در فشار ثابت انجام می شود

⑦ در سیکل رانکین فرایند های جدید و دفع حرارت در فشار ثابت

فرایند های انبساط و تراکم از فرایند تراکم می باشد



در سیکل رانکین بهترین روش است تا در دوری مربوط به لب بخار است چون در بالا دور و تلف حرارت از آن زیاد می باشد

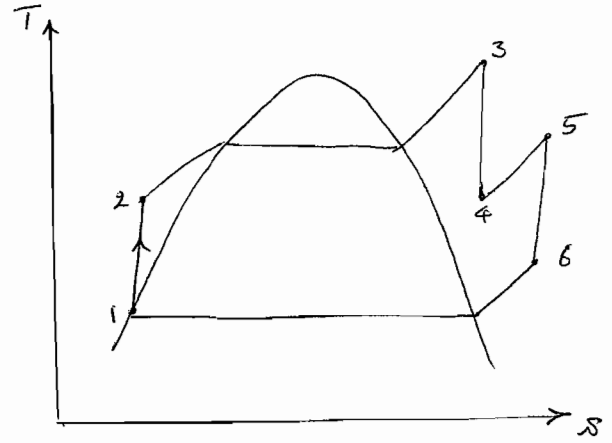
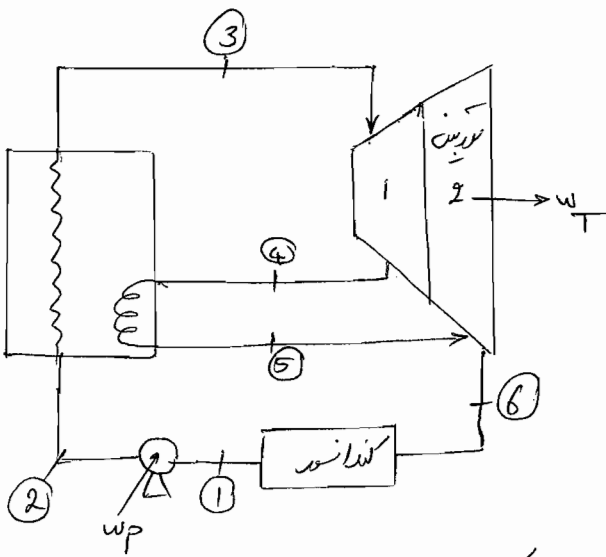
روش های افزایش راندهای سیکل رانکین:

- ① اگر دما (یا فشار) دوری لب بخار (یا عرضی از نقطه) افزایش یابد راندهای افزایش می یابد
- ② اگر دما (یا فشار) عرضی لب بخار (یا دوری به توربین) افزایش یابد راندهای افزایش می یابد
- ③ اگر دما (یا فشار) دوری به تعداد (یا عرضی از توربین) کاهش یابد راندهای افزایش می یابد
- ④ اگر دما (یا فشار) عرضی از تعداد (یا دوری به لب) کاهش یابد راندهای افزایش می یابد

سیکل رانکین با توربین جبر:

مضافه برای افزایش راندهای دما یا فشار دوری به تعداد یا عرضی از توربین را کاهش دهیم ممکن است

ذرات جامع شکل شود (به نام دفع حرارت) برای رفع این مشکل از سیکل رانکین با توربین جبر استفاده می شود



در این گراف نمودار دما-انتروپی را نشان داده‌ایم. به مقدار ضعیف کم از این برداشته می‌کنند.

اما حرف اصلی از این شکل گراف اینست که در این است که در صورت ساختن فشار را به این (فرض کنید) کاهش پیدا کند.

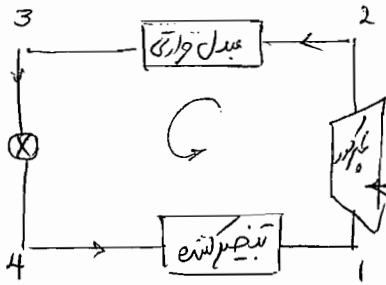
WWW.PARSPHD.COM

WWW.PARSPHD.COM

WWW.PARSPHD.COM

WWW.PARSPHD.COM

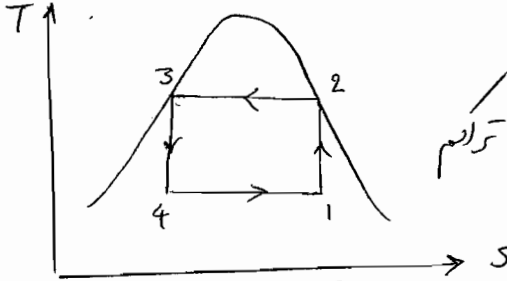
WWW.PARSPHD.COM



2T, 2S

سکله ترمیدی کارنو

در سکله کارنو در کمپرسور و شمش احتراق (تراکم و انبساط) فرایند ایزوترمیک است جذب و دفع حرارت به صورت ایزوترمال و برگشت پذیر می باشد



در سکله ترمیدی کارنو اشکالات زیر وجود دارد:

۱) ورودی به کمپرسور مخلوط از بخار و مایع می باشد در صورتی که کمپرسور برای تراکم بخار یا گاز به کار می رود.

۲) فرایند انبساط به شمش احتراق مربوط می شود، احتراق بازگشت ناپذیر بوده و با افزایش آنرودی همراه است در حالی که فرایند برگشت ایزوترمیک انجام می شود.

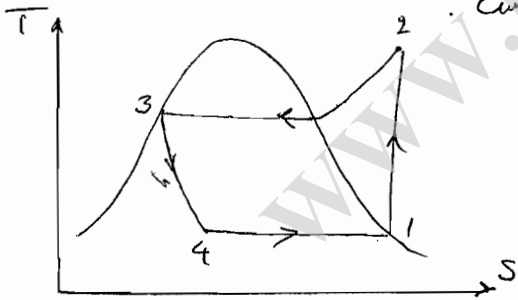
۳) در مبدل حرارتی در طی فرایند 2 به 3، دما و فشار ثابت بوده و سیال فعال حرارت از دست می دهد، علاوه بر این تبادل بخار - مایع نیز وجود دارد، ساخت مبدل حرارتی با این شرایط عملاً امکان پذیر نمی باشد.

۴) امکان مشابه با مبدل حرارتی در تبخیر کننده هم وجود دارد. (و عملاً امکان پذیر نیست)

2P, 5

سکله ترمیدی تراکمی:

در سکله ترمیدی تراکمی اشکالات مربوط به سکله ترمیدی کارنو بر طرف شده است. در سکله ترمیدی تراکمی ورودی به کمپرسور به جای اینکه مخلوط از بخار و مایع باشد، بخار اشباع است.



عمل تراکم در کمپرسور ایزوترمیک می باشد.

دفع حرارت در مبدل حرارتی در فشار ثابت صورت می گیرد.

در صورتی که در سکله ترمیدی کارنو در دمای ثابت صورت می گیرد.

فرایند انبساط در شمش احتراق بازگشت ناپذیر بوده و با افزایش آنرودی همراه است.

جذب حرارت در تبخیر کننده در فشار ثابت صورت می گیرد.

همین تراکم است جهت باید خلاف جهت عقربه های ساعت باشد.

اشکال سطح سرد ترالی :

اشکال اصلی سطح سرد ترالی این است که کار مصرفی آن ضعیف یا (می باشد) زیرا انرژی به کف سرد بخار اشباع

$$W = \int v dp$$

است. بنابراین حجم مصرفی آن ضعیف زیاد است و لذا کار مصرفی آن زیاد است. زیرت سطح سرد ترالی این است که تا راهی ضعیف یا ضعیف می توان سه گانه ای کار کرد.

سطح سرد جذبی

در سطح سرد جذبی، سیال فعال که آبیونیک می باشد در آب زیرت می شود و مخلول حاصل توسط پمپ تراکم می شود. کار مصرفی یک پمپ در تقاسم با کار مصرفی یک کف سرد بسیار کم می باشد. بنابراین زیرت اصلی سطح سرد جذبی این است که کار مصرفی سطح کم می باشد. اشکال این سطح این است که تا راهی ضعیف یا ضعیف می توان سه گانه ای کار کرد.

✓ یخچال های نفس بر اساس سطح سرد جذبی کار می کنند

* شکل های مکانیکی

در شکل های مکانیکی ماهیت سیال فعال عوض می شود (واکنش شیمیایی)

• موتورهای احتراق داخلی - موتورهای چهار چرخه - موتورهای بیترزی

موتور و هوا، هم مخلوط شده و در محفظه سلندروستون می شود و

در سلندر متراکم می شود. به علت تراکم، دما به حد انفراژن می رسد،

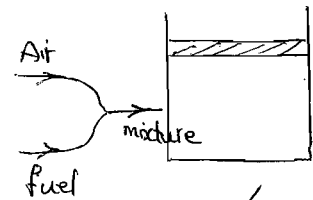
در این حالت شمع جرقه می زند و مخلول مستقر می شود در اثر گرمی حاصل

از احتراق انبساط رخ می دهد و وقتی پیستون به نقطه رت بالایی رسید

در پی باز شده و گازهای حاصل از احتراق به محیط تخلیه می شود.

اگر بخواهیم موتورهای احتراق داخلی را شبیه سازی کنیم به جهت

انند سیستم باز بوده و واکنش شیمیایی انجام می شود لذا ماهیت



۱) تراکم

۲) احتراق

۳) انبساط

۴) تخلیه

سیال فعال عوض می شود و از آنجا که میزان پیستون واکنش ترکیب (در صورت اولیه) ترکیب در هر محمولات حاصل

از احتراق و دمای سیستم بر از احتراق را نمی دانیم. بنابراین برای ساده سازی سیستم به شکل زیر (نظری) داریم:

۱) به جای مخلوط موتور و هوا فرض می کنیم حجم مشخصی از هوادر سلندروستون وجود دارد یعنی سیستم را بسته در نظر می گیریم.

۲) به جای احتراق فرض می کنیم گرمایی به اندازه Q_H از محیط به سیستم داده می شود.

۳) به جای تراکم فرض می کنیم گرمایی به میزان Q_L از سیستم به محیط دفع می شود.

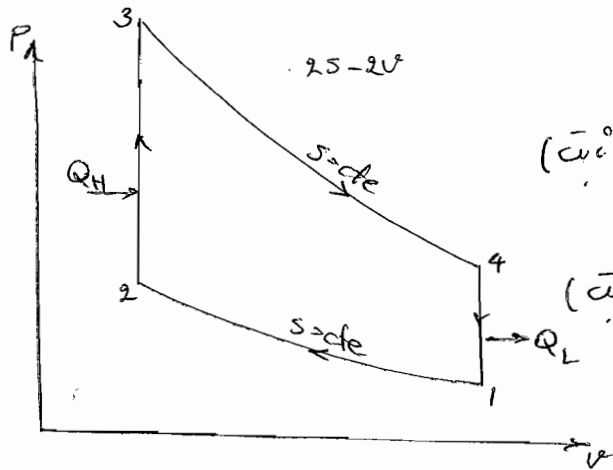
۴) هوای کار را کامل m_p و m_v ثابت در نظر می گیریم.

د تمام فرایندها را بر حسب پذیرد در خطی کنیم

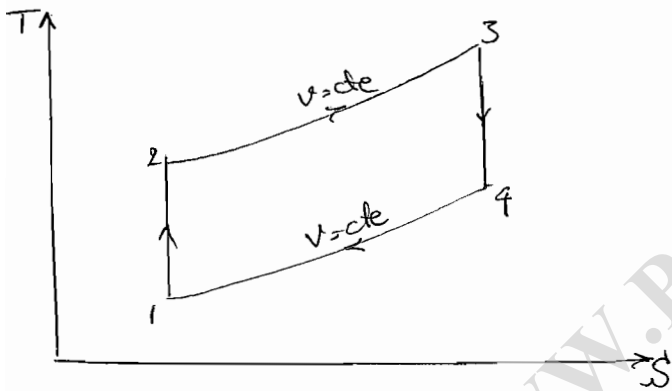
25-24

سیکل اتو

سیکل اتو، سیکل شش سازه موتورها و ترابری می باشد (یعنی در جهت عقربه‌های ساعت برای سیکل اتو برقرار می باشد)



- 1) فرایند تراکم هوا به سیکل اینترنل و یک صورت می گیرد (ی ثابت)
- 2) جذب حرارت توسط سیال فعال در حجم ثابت اتفاق می افتد (ی ثابت)
- 3) فرایند انبساط اینترنل و یک می باشد (ی ثابت)
- 4) دفع حرارت از سیال فعال در حجم ثابت انجام می شود (ی ثابت)



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

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

در فرایند اینترنل و یک: $\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{v_1}{v_2} \right)^{\gamma-1} = \left(\frac{v_4}{v_3} \right)^{\gamma-1} = \frac{T_3}{T_4}$

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

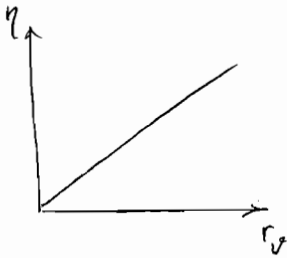
$$\Rightarrow \eta = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

نسبت تراکم در سیکل اتو (دوره 8-10): $\sqrt{r_v} = \frac{v_1}{v_2}$

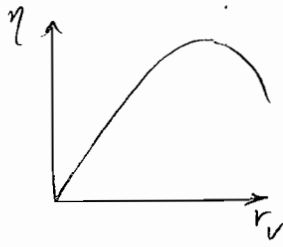
$$\eta = 1 - \frac{1}{\frac{T_2}{T_1}} = 1 - \frac{1}{\left(\frac{v_1}{v_2} \right)^{\gamma-1}} \Rightarrow \eta = 1 - \frac{1}{r_v^{\gamma-1}}$$

راندن سیکل اتو تابع است از حجم قبل و بعد از تراکم
 هر چه نسبت تراکم زیاد شود راندن سیکل اتو زیاد می شود.

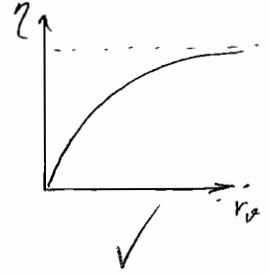
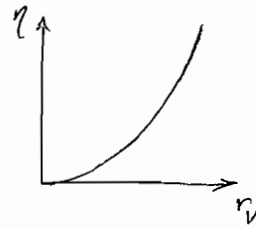
کدام یک از شکل‌های زیر در مورد رانندگی سیکل تو درست می‌باشد؟



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



$$\lim_{r_v \rightarrow \infty} \eta = 1$$



$$\frac{v_1}{v_2} = r_v$$

$$\frac{v_4}{v_3} = r_e$$

$$\rightarrow r_v = r_e$$

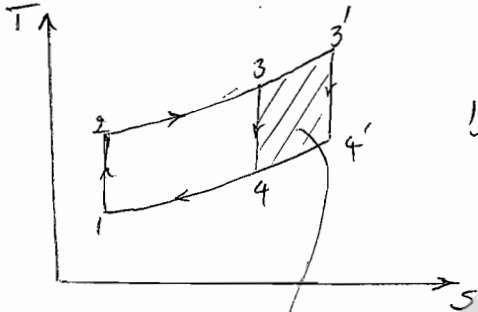
اگر فرایند 1 تا 2 را در نظر بگیریم می بینیم در عمل فرایند تراکم ریغ می دهد.
در فرایند 3 تا 4 انبساط ریغ می دهد.

در سیکل تو نسبت تراکم و نسبت انبساط با هم برابرند.

حداکثر دما در نقطه 3 یعنی بعد از فرایند حرارت دهی به سیستم (احتراق) ریغ می دهد.

با افزایش کارتریتم دما سیکل تو رانندگی چه تغییری می کند؟

با افزایش کارتریتم دما سیکل تو چون کار خالص افزایش پیدا می کند لذا رانندگی افزایش می یابد.



میزان افزایش دما

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_v = \frac{T}{c_v}$$

یعنی دلیل دوسوم 2 تا 3 و 1 تا 4 تقریباً شیب برابر دارند.

• موتورهای دیزلی

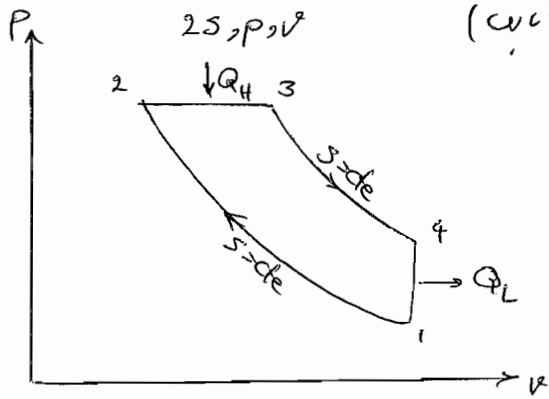
در موتورهای دیزلی هوا به تنهایی وارد سیلندر و مستقیماً می شود و عمل تراکم صورت می گیرد پس از آنکه دما به اندازه کافی افزایش پیدا کرد سوخت در آن پاشیده می شود و عمل احتراق صورت گرفته، در اثر گرمای حاصل انبساط و سپس فرایند تخلیه اتفاق می افتد.

به دلیل باز بودن سیستم و انجام دانه شیمیایی بر روی این سیکل امکان پذیر نیست بنابراین سیکل دیزل را برای شیب سازی موتورهای دیزلی در نظر می گیریم.

سیکل دیزل

سیکل دیزل، سیکل استاندارد هوای آبرسان شده است. سیکل دیزل در فرآیند هوای آبرسان شده است. در این سیکل فرضیات مربوط به سیکل اتو برقرار می باشد. در سیکل دیزل فرآیندهای زیر اتفاق می افتد.

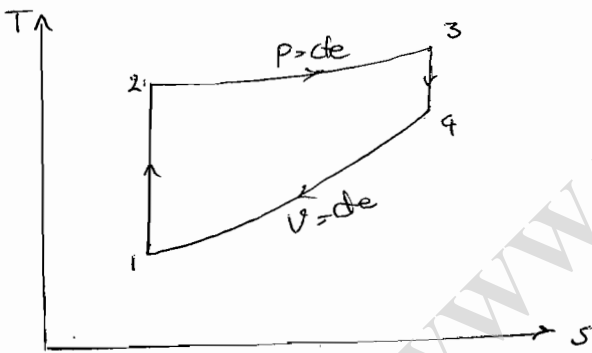
- ۱) عمل تراکم سیال فعال انزوتروپیک می باشد (ر. ثابت)
- ۲) جذب حرارت توسط سیال فعال در فشار ثابت انجام می شود (P ثابت) (در سیکل اتو در حجم ثابت اتفاق می افتد)
- ۳) عمل انبساط انزوتروپیک است (ر. ثابت)
- ۴) دفع حرارت از سیال فعال در حجم ثابت اتفاق می افتد. (V ثابت)



$$r_v = \frac{v_1}{v_2} \quad \left\{ \begin{array}{l} v_1 = v_4 \\ v_3 > v_2 \end{array} \right. \rightarrow r_v > r_e$$

$$r_e = \frac{v_4}{v_3}$$

در سیکل دیزل نسبت انبساط کمتر از نسبت تراکم است.

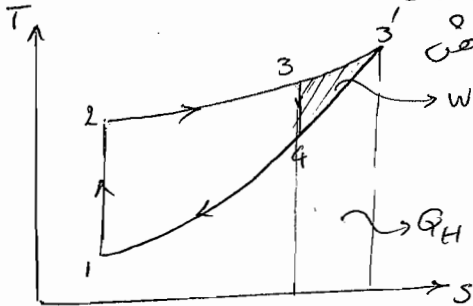


$$\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_v = \frac{T}{c_v}$$

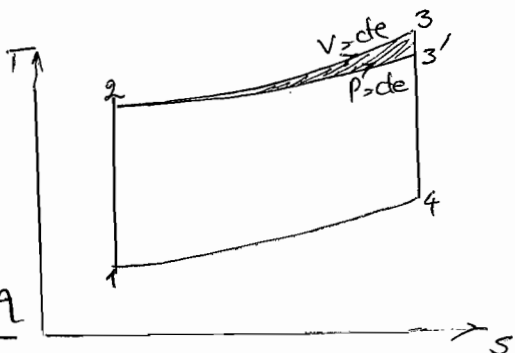
$$\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_p = \frac{T}{c_p}$$

$$c_v < c_p \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_v > \left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_p$$

پس در یک دایره ثابت دما، تغییر حجم ثابت دما از نسبت تغییر فشار ثابت است.



در سیکل دیزل با افزایش دما، دمای سیکل (یعنی T_3) را از دمای T_3' کاهش می یابد. زیرا دمای دمای فشار ثابت و حجم ثابت همگرا می باشد. بنابراین کار حاصل سیکل به مقدار ضعیفی که با افزایش دما می آید. در حالی که Q_H به مقدار زیادی افزایش می یابد.



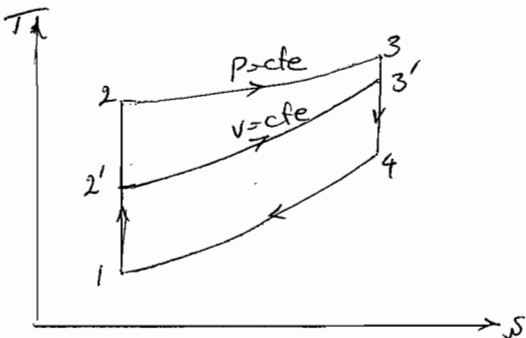
مقایسه راندمان سیکل دیزل و سیکل اتو
 ۱) اگر نسبت تراکم سیکل دیزل و اتو برابر باشد:

$$\left(\frac{r_v}{\text{اتو}}\right) = \left(\frac{r_v}{\text{دیزل}}\right) \rightarrow \eta > \eta$$

دیزل اتو
 سیکل اتو
 سیکل دیزل

2) اگر $(r_v) > (r_v)_{\text{اند}}$:

در عمل نسبت تراکم موتورهای دیزلی ضعیف‌تر از نسبت تراکم موتورهای بنزینی است. در موتورهای بنزینی مخلوط سوخت و هوا با هم دارد. مخلوط سوخت و هوا خوردن خود اگر نسبت تراکم از حد مشخص بالاتر رود با به نسبت بالا می‌رود بنابراین مخلوط سوخت و هوا خوردن خود معتدلت می‌شود این پدیده Knocking یا هتبه زدن اتفاق می‌افتد. بنابراین نسبت تراکم موتورهای بنزینی نمی‌تواند از حد مشخص بالاتر برود اما در موتورهای دیزلی چون هوای تازه‌تری تراکم می‌شود و چنانچه نسبت تراکم زیاده‌تر باشد در بیشتر موارد و وقتی سوخت روی آن پاشیده می‌شود باز آن زمان بهترین می‌سوزد در نتیجه شرف حاصل w_{net} بیشتر خواهد بود.



اگر $(r_v) > (r_v)_{\text{اند}}$

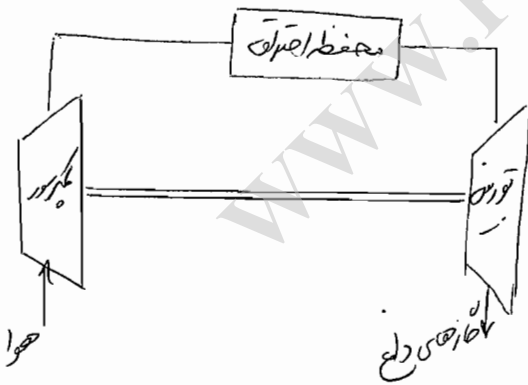
دیزل 12341
اتو 12'3'41



کمیته‌ای تواند در 3 منطقه بود.

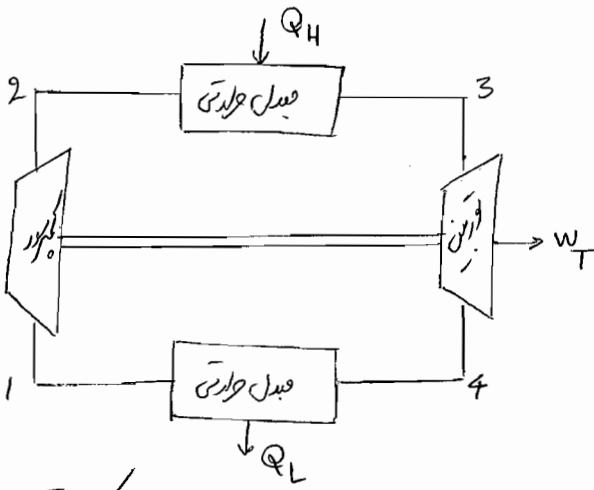
3) اگر $(r_v) < (r_v)_{\text{اند}}$: $\eta_{\text{دیزل}} < \eta_{\text{اتو}}$

توربین گازی



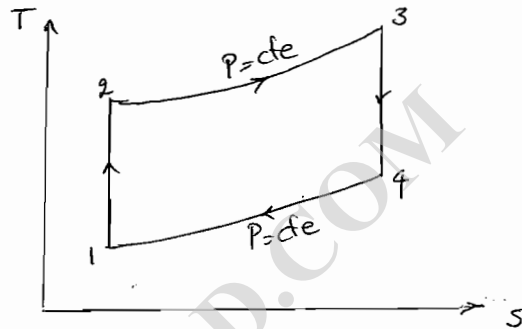
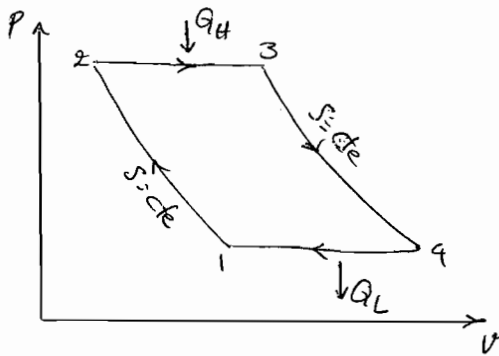
کارهای حاصل از احتراق که انرژی زیادی دارند در توربین‌ها کار تولید می‌کنند. بخشی از کار تولیدی توربین صرف می‌گردد.

سیکل برانتون
سیکل برانتون سیکل استندارد هوای برای سیکل توربین گازی است. تمام فرسایش‌ها در تمام فرسایش‌ها
برای سیکل اتو، برای سیکل برانتون نیز برقرار است.



- ۱) در سیکل براتون هوا در سیکل فکال می باشد
- در کمپرسور به صورت ایزوتروپیک می باشد (s=c)
- ۲) جذب حرارت در سیکل واریت ایزتروپیک صورت می گیرد (p=c)
- ۳) انبساط در توربین ایزوتروپیک است (s=c)
- ۴) دفع حرارت از سیکل فکال در سیکل واریت در فشار ثابت صورت می گیرد (p=c)

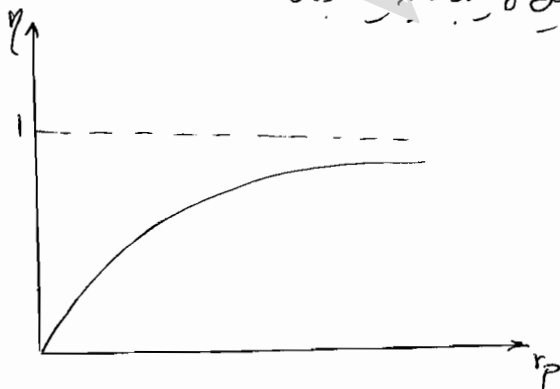
سیکل براتون سیکل کمپرسور است



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

$$\Rightarrow \eta = 1 - \frac{T_1}{T_2} = 1 - \frac{1}{\left(\frac{T_2}{T_1} \right)} \quad \text{فرایند 2-1 ایزوتروپیک است} \quad \eta = 1 - \frac{1}{\left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}} \quad \Rightarrow \eta = 1 - \frac{1}{r_p^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}}$$

راندن سیکل براتون تا بهر است از فشار قبل و بعد از فرایند تراکم
هم نسبت فشار زیاد شود راندن سیکل براتون افزایش می دهد تا به یک برسد



$$r_p = \frac{P_2}{P_1}$$

روش های بالا برای راندن :

۱) کمپرسور را چند مرحله ای با سر دکن بین مراحل
می زنیم تا کار کمتری مصرف کند

۲) توربین را چند مرحله ای با سر دکن بین مراحل تا کار بیشتری تولید کند

۳) اهرم r_p زیاد شود راندن زیاد می شود

۴) از طرفی گازهای داغ خروجی برای سش گرم کردن سطح دردی به کمپرسور استقام می کنیم

علت پایین بودن رانندگی توربین گازی در مقایسه با رانندگی نیروگاه بخار چیست ؟
 در نیروگاه بخار (سیکل رانکین) عمل تراکم توسط پمپ صورت می گیرد و کار مصرفی پمپ کم بود و در نتیجه کار خالص سیکل زیادتری بود. در توربین گازی عمل تراکم توسط کمپرسور صورت می گیرد که کار مصرفی آن به مراتب بیشتر از پمپ است.
 لذا کار خالص در توربین گازی کمتر بود و در نتیجه رانندگی آن پایین تر است.
 * علت بالا بودن رانندگی نیروگاه های بخار در مقایسه با توربین گازی صرفاً تراکم توسط کمپرسور می باشد.

مهمترین دترمن سیال عامل در سیکل های سردی این است که ضریب زلزله آماسیون آن مثبت باشد.

سرفه 99 مصوبه سوالات تست 44 :

$$\begin{aligned} \hat{\Phi}_A^L &= 0.4 & \hat{\Phi}_A^V &= 0.5 & z_A &= 0.4 \\ \hat{\Phi}_B^L &= 0.8 & \hat{\Phi}_B^V &= \frac{2}{3} & z_B &= 0.6 \end{aligned}$$

نقطه جیب $\sum z_i k_i = 1$ اگر

فایده $\sum z_i k_i < 1$

نقطه انجم $\sum z_i / k_i = 1$

بخار رطوب $\sum z_i / k_i < 1$

روغاری $\sum z_i k_i$ و $\sum z_i / k_i$ هر دو شرط باید همکاره در نظر گرفته شود.
 کف مخلوط روغاری است.

تبدیل $\hat{f}_i^L = \hat{f}_i^V$

$$\left. \begin{aligned} \hat{\Phi}_i^L &= \frac{\hat{f}_i^L}{x_i P} \\ \hat{\Phi}_i^V &= \frac{\hat{f}_i^V}{y_i P} \end{aligned} \right\} \xrightarrow{\text{تبدیل}} x_i \hat{\Phi}_i^L = y_i \hat{\Phi}_i^V \Rightarrow k_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\hat{\Phi}_i^L}{\hat{\Phi}_i^V}$$

$\Rightarrow k_A = \frac{0.4}{0.5} = 0.8$

$k_B = \frac{0.8}{2/3} = 1.2$

$$\sum z_i k_i = (0.4 \times 0.8) + (0.6 \times 1.2) = 1.04 > 1$$

$$\sum \frac{z_i}{k_i} = \frac{0.4}{0.8} + \frac{0.6}{1.2} = 1$$

عملیات زیرتقریب است

سفر ۳۸۸ مجموع سوالات تست ۴۸

$$\ln \gamma_1 = 2.7 x_2^2 = \beta x_2^2$$

$$P_i^{sat} = 100 \text{ kPa}$$

$$\frac{q^E}{RT} = \beta x_1 x_2 \Rightarrow \ln \gamma_1 = \beta x_2^2 \Rightarrow k_i = f_i e^{\beta}$$

$$\Rightarrow k_1 = 100 e^{2.7}$$

سفر ۳۸۹ مجموع سوالات تست ۴۸

میزان $\mu^{(v)}$ یعنی انتقال گرم از فاز liquid به vapor است و کار سلفی می‌شود

سفر ۴۴ مجموع سوالات تست ۴۴

A	2
B	
A	1
B	

$$f_i^L = f_i^V$$

$$\left. \begin{aligned} x_A f_A \gamma_A &= y_A P \\ x_B f_B \gamma_B &= y_B P \end{aligned} \right\} \text{شرایط}$$

منظور از فوق سسته مجازی یک ماده عبارت است

از فوق سسته فرض یک ماده در سطحی که نمی‌تواند در آن فاز قرار داشته باشد

مثال: اگر فشار گاز خالص را از ظرفیت روغن‌ها و برآورد می‌کنند و برآورد سسته از گاز چند برابر فوق سسته اولی می‌شود؟ در نهایت است و Φ_1 ظرفیت فوق سسته در سطح اولی می‌باشد.

$$z = 1 - BP = 1 + \frac{BP}{RT}$$

$$\ln \Phi = \int_0^P \left(\frac{z-1}{P} \right) dP \Rightarrow \Phi = e^{BP} \Rightarrow f = P e^{BP} = P e^{\frac{BP}{RT}}$$

$$\frac{f_2}{f_1} = \frac{P_2 e^{\frac{BP_2}{RT}}}{P_1 e^{\frac{BP_1}{RT}}} \Rightarrow \frac{f_2}{f_1} = 2 \cdot \frac{e^{\frac{2BP_1}{RT}}}{e^{\frac{BP_1}{RT}}} = 2 e^{\frac{BP_1}{RT}} \Rightarrow f_2 = 2 f_1 \Phi_1$$

$$x_1 = x_2 = 0.5$$

$$T = 100 \text{ K}$$

$$P = 2.5 \text{ atm}$$

$$\ln \gamma_1 = 0.4 T x_2^2$$

$$\ln \gamma_2 = 0.4 T x_1^2$$

$$R = 2 \frac{\text{cal}}{\text{g mol K}}$$

سوال 40 : ۲۰۰۰

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

$$\frac{g^E}{RT} = x_1 (0.4 T x_2^2) + x_2 (0.4 T x_1^2)$$

$$\frac{g^E}{RT} = 0.4 T x_1 x_2 (x_1 + x_2)$$

$$\frac{g^E}{RT} = 0.4 T x_1 x_2$$

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

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

$$\Rightarrow H^E = -RT^2 \left[\frac{\partial (0.4 T x_1 x_2)}{\partial T} \right]_{P, x} = -RT^2 [0.4 x_1 x_2]$$

$$\Rightarrow H^E = -2 (100)^2 [0.4 \times 0.5 \times 0.5] = -2000 \quad \text{نیزه}$$

سوال 41 : ۲۰۰۰

سوال 41 : ۲۰۰۰ (فصل ۷ - ۷)

سوال 41 : ۲۰۰۰ (اصول ۲)

$$dg = v dp - s dt + \sum \bar{g}_i dx_i$$

$$\left(\frac{\partial g}{\partial P} \right)_{T, x} = v$$

$$\left[\frac{\partial \left(\frac{g}{RT} \right)}{\partial P} \right]_{T, x} = \frac{v}{RT}$$

$$\left[\frac{\partial \left(\frac{g^E}{RT} \right)}{\partial P} \right]_{T, x} = \frac{v^E}{RT}$$

$$\frac{g^E}{RT} = x_1 x_2 \left[\frac{2.15}{T} x_1 + \frac{4.5}{T} x_2 \right]$$

$$v^E = 0$$

نیزه

$$\frac{g^{\text{ex}}}{RT} = -1.5 x_1 x_2$$

صفحه ۱۵۹ مجموعه سوالات تست ۵۸ :

$$\frac{g_1}{RT} = 1.5$$

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

$$\frac{g_2}{RT} = 2$$

$$\Delta g_{\text{mixing}} = g - (x_1 g_1 + x_2 g_2)$$

چون می خواهیم g^{ideal} را می بینیم پس در رابطه Δg_{mixing} جمله g^{ideal} را می بینیم .

$$RT \sum x_i \ln x_i = g^{\text{ideal}} - (x_1 g_1 + x_2 g_2)$$

$$g^E = g - [RT \sum x_i \ln x_i + x_1 g_1 + x_2 g_2]$$

$$\frac{g^E}{RT} = \frac{g}{RT} - [x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2 + x_1 \frac{g_1}{RT} + x_2 \frac{g_2}{RT}]$$

$$\Rightarrow -1.5 (0.5)(0.5) = \frac{g}{RT} - [0.5 \ln 0.5 + 0.5 \ln 0.5 + 0.5 \times 1.5 + 0.5 \times 2]$$

$$\Rightarrow \frac{g}{RT} = 1.375 + \ln 0.5 \Rightarrow g = RT [1.375 + \ln 0.5]$$

صفحه ۴۸ مجموعه سوالات تست ۵۷ :

$$\frac{G^E}{RT} = x_1 (1 + x_2)$$

در حل مسئله ما رابطه زیر را می بینیم :

$$\frac{G^E}{RT} = x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2 = x_1 (1 + x_2)$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{برای } x_1 \rightarrow 0 \\ \text{بنابراین } \gamma_1 \rightarrow \gamma_1^\infty \\ \text{بنابراین } \gamma_2 \rightarrow 1 \end{array} \right\}$$

این شرایط در صورت $x_1 \rightarrow 0$ می بینیم فقط $x_1 = 0$ در رابطه قرار می دهیم .

$$\Rightarrow x_1 \ln \gamma_1^\infty + x_2 \ln 1 = x_1 (1 + 1)$$

$$x_1 \ln \gamma_1^\infty = x_1 (2) \Rightarrow \gamma_1^\infty = e^2$$

$$\frac{G^E}{RT} = x_1 x_2 (100x_1 + 20x_2)^2$$

سوال ۷۳ : در این صورت جواب است.

$$x_1 x_2 (100x_1 + 20x_2)^2 = x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2$$

$$\left. \begin{array}{l} x_1 \rightarrow 0 \\ x_2 \rightarrow 1 \\ \delta_1 \rightarrow \delta_1^\infty \\ x_2 \rightarrow 1 \end{array} \right\} \rightarrow x_1 (100 \times 0 + 20)^2 = x_1 \ln \delta_1^\infty + \ln 1$$

$$400 = \ln \delta_1^\infty \rightarrow \delta_1^\infty = e^{400}$$

در این صورت 400 جواب است.

سوال ۷۴ : در این صورت جواب است.

$$\ln \delta_1 = A x_2^2 \rightarrow \frac{g^E}{RT} = A x_1 x_2$$

$$\delta_1 = e^{A(x_2^2 - 1)}$$

سوال ۲۰۲ : در این صورت جواب است.

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

$$\delta_{12} = 2B_{12} - B_{11} - B_{22}$$

$$P, T = \text{cte}$$

$$B = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n y_i y_j B_{ij}$$

$$B = y_1^2 B_{11} + y_1 y_2 B_{12} + y_2 y_1 B_{21} + y_2^2 B_{22}$$

فرض کنیم در این فرضیه

فرض کنیم در این فرضیه

$$B_{12} = B_{21}$$

$$\Rightarrow B = y_1^2 B_{11} + 2y_1 y_2 B_{12} + y_2^2 B_{22}$$

$$B = y_1(1-y_2)B_{11} + 2y_1 y_2 B_{12} + y_2(1-y_1)B_{22}$$

$$B = y_1 B_{11} + y_2 B_{22} - y_1 y_2 B_{11} - y_1 y_2 B_{22} + 2y_1 y_2 B_{12}$$

$$B = y_1 B_{11} + y_2 B_{22} + y_1 y_2 (2B_{12} - B_{11} - B_{22})$$

$$B = y_1 B_{11} + y_2 B_{22} + y_1 y_2 \delta_{12}$$

WWW.PARSPHD.COM



WWW.PARSPHD.COM

WWW.PARSPHD.COM



WWW.PARSPHD.COM

$$Z = 1 + \frac{BP}{RT} \rightarrow \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{BP}{RT} \Rightarrow V = \frac{RT}{P} + B$$

$$\rightarrow V_1 = \frac{RT}{P} + B_{11}$$

$$V_2 = \frac{RT}{P} + B_{22}$$

$$\Delta V_{\text{mixing}} = V - (y_1 V_1 + y_2 V_2) = \left(\frac{RT}{P} + B \right) - y_1 \left(\frac{RT}{P} + B_{11} \right) - y_2 \left(\frac{RT}{P} + B_{22} \right)$$

$$\Delta V_{\text{mixing}} = \frac{RT}{P} - \frac{RT}{P} (y_1 + y_2) - y_1 B_{11} - y_2 B_{22} + y_1 B_{11} + y_1 y_2 \delta_{12} + y_2 B_{22}$$

$$\Delta V_{\text{mixing}} = y_1 y_2 \delta_{12}$$

$$\left[\frac{\partial \ln \hat{\Phi}_i}{\partial T} \right]_{P,x} = \frac{\overline{\Delta H}_i'}{RT^2} = \frac{-\overline{H}_i^R}{RT^2}$$

در صورتی که $\overline{H}_i^R = 0$ باشد

$$\Rightarrow \overline{H}_i^R = 0$$

نیز

در صورتی که $\overline{H}_i^R = 0$ باشد

$$\left(\frac{\partial \ln \delta_i}{\partial P} \right)_{T,x} = \frac{\overline{\Delta V}_i'}{RT}$$

در صورتی که $\overline{\Delta V}_i' = 0$ باشد

$$\left[\frac{\partial \ln \hat{\Phi}_i}{\partial P} \right]_{T,x} = \frac{\overline{V}_i^R}{RT} = \frac{-\overline{\Delta V}_i'}{RT}$$

$$\overline{\Delta V}_i^R = 0$$

نیز

در صورتی که $\overline{\Delta V}_i^R = 0$ باشد

$$\frac{G^E}{RT} = (a + bT) x_1 x_2$$

$$\left[\frac{\partial \left(\frac{G^E}{RT} \right)}{\partial T} \right]_{P,x} = \frac{-H^E}{RT^2} \Rightarrow H^E = -RT^2 \left[\frac{\partial \left(\frac{G^E}{RT} \right)}{\partial T} \right]_{P,x} = -RT^2 \left[\frac{\partial [(a + bT) x_1 x_2]}{\partial T} \right]_{P,x}$$

$$\Rightarrow H^E = -RT^2 x_1 x_2 b$$

$$C_P^E = \left[\frac{\partial H^E}{\partial T} \right]_P \Rightarrow C_P^E = \frac{\partial}{\partial T} [-RT^2 x_1 x_2 b]_P = -2RTb x_1 x_2$$

مسئله ۳۵۳ مصوبه سوالات تست ۴۲

$$\bar{V}_1 = 40 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$$

$$\bar{V}_2 = 20 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$$

$$V_1 = 50$$

$$x_1 = 0.3$$

$$(nV) = n_1 \bar{V}_1 + n_2 \bar{V}_2$$

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

$$\frac{2800}{n} = (0.3 \times 40) + (0.7 \times 20)$$

$$n = 107.7 \text{ mol}$$

$$x_1 = 0.3 = \frac{n_1}{n} = \frac{n_1}{107.7} \Rightarrow n_1 = 32.31 \text{ mol}$$

$$\text{حجم مایع مورد نیاز} = 32.31 \times 50 = 1615.3 \text{ cm}^3$$

جواب در زیره هاست

سوال: اگر ρ چگالی موی یک مخلوط از نظر ترمودینامیک مورد رابطه دانسته موی غریبی سازنده i در مخلوط بر حسب حجم موی مخلوط (V) و حجم موی غریبی سازنده i (\bar{V}_i) توسط کدام ترمودینامیک می شود؟

$$\bar{P}_i = \left[\frac{\partial n(P)}{\partial n_i} \right]_{T, P, n_{j \neq i}} \quad \rho = \frac{1}{V} \text{ حجم موی}$$

$$\bar{P}_i = \left[\frac{\partial \left(\frac{n^2}{V} \right)}{\partial n_i} \right]_{T, P, n_{j \neq i}} = \left[\frac{\partial \left(\frac{n^2}{nV} \right)}{\partial n_i} \right]_{T, P, n_{j \neq i}} = \frac{2n - nV - \left[\frac{\partial (nV)}{\partial n_i} \right] \times n^2}{n^2 V^2}$$

$$= \frac{2n^2 V - n^2 \bar{V}_i}{n^2 V^2} = \frac{2}{V} - \frac{\bar{V}_i}{V^2}$$

مسئله ۳۲۳ مصوبه سوالات تست ۴۲

$$\ln \Phi = \int_0^P (Z-1) \frac{dP}{P}$$

صورت ذریع برابر P_c تقسیم کنیم

$$\ln \Phi = \int_0^{P_r} (Z-1) \frac{dP_r}{P_r}$$

مولد در T_r و P_r یکسان ضربت تراکم پذیر یکسان دارند یعنی Z هلیوم خاصه با Z نیتروژن خاصه با هم کارند پس $\Phi_{He} = \Phi_{N_2}$ ضربت فواید هلیوم و نیتروژن با هم برابر است

$$P_{rHe} = P_{rN_2} \rightarrow \frac{P_{He}}{P_{cHe}} = \frac{P_{N_2}}{P_{cN_2}}$$

چون P_c هلیوم و نیتروژن با هم برابر است پس این توانیم ۱%

$$\Phi_{He} = \Phi_{N_2}$$

$$\frac{f_{He}}{P_{He}} = \frac{f_{N_2}}{P_{N_2}}$$

توجه داریم P_{He} بزرگتر است یا P_{N_2} و می دانیم
 بین دو مولکول سه سه نیز نمی توانیم قضاوت کنیم

مثال: کدام یک از روابط زیر به طور تعریفی در فشارهای پایین برای یک گاز صدق می کند؟

1) از نظر ابعادی مشکوک دارد $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = \frac{1}{P}$

2) $\frac{C_p}{R} = k - 1$, $k = \frac{C_p}{C_v}$

$$k - 1 = \frac{C_p}{C_v} - 1 = \frac{C_p - C_v}{C_v} = \frac{R}{C_v}$$

3) $\ln \frac{f}{P} = z - 1$ (T=cste)

4) $\ln \frac{f}{P} = \frac{z}{P} - 1$ (T=cste) از نظر ابعادی مساوی (و طرف برزگر نیست)

مثال: تحت کدام شرایط زیر فقط سه یک گاز حقیقی از فشار آن پیروی می کند؟

1) نیروی بین مولکولی وجود نداشته باشد

2) نیروی جاذبه بین مولکولی بسیار از دافعه باشد

3) نیروی دافعه بین مولکولی بسیار از جاذبه باشد

4) نیروی جاذبه و دافعه بین مولکولی برابر باشند

برای آنکه Φ بزرگتر از یک باشد باید توان \exp
 بزرگتر از یک باشد یعنی z بزرگتر از یک باشد
 پس باید دافعه بین مولکولی از جاذبه بین مولکولی
 بیشتر باشد

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

برای یک گاز حقیقی مقدار ضریب فوگ سه

1) همواره بزرگتر از یک است

2) همواره کوچکتر از یک است

3) مستقل از نوع گاز است و فقط تابع فشار گاز است

4) می تواند بزرگتر یا کوچکتر از یک باشد

$z > 1 \Rightarrow \Phi > 1$

$z < 1 \Rightarrow \Phi < 1$

کدام یک از نرینده های زیر در مورد ثابت هنری یک فرد در حلال همواره صدق می کند؟

1) ثابت هنری یک فرد در حلال همواره مثبت و بزرگتر از یک است

2) ثابت هنری یک فرد در حلال برابر یک است

3) ثابت هنری یک فرد در حلال برابر با ضریب التئوسیم در حالت رفقت بنهایت برای آن فرد است

4) ثابت هنری یک فرد در حلال در یک محلول ایده آل با فوگ سه آن فرد به صورت خالص برابر است

$$K_i = \lim_{x_i \rightarrow 0} \frac{f_i^A}{x_i} = \lim_{x_i \rightarrow 0} \frac{f_i^L x_i \gamma_i}{x_i} = \lim_{x_i \rightarrow 0} f_i^L \gamma_i = f_i^L$$

(مقدار) $\gamma_i = 1$

در حال حاضر در این مسئله ما نیاز داریم که \bar{V}_i را پیدا کنیم

$$\bar{V}_i = 25(1 + 0.01P) + 3x_1$$

$$dg = vdp - sdt + \sum \bar{g}_i dx_i$$

$$\left[\frac{\partial g}{\partial P} \right]_{T, x_i} = v \Rightarrow \left[\frac{\partial \bar{g}_i}{\partial P} \right]_{T, x_i} = \bar{V}_i$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T, x} = \bar{V}_i$$

$$d\mu_i = [25(1 + 0.01P) + 3x_1] dP$$

$$\mu_i = 25P + 0.125P^2 + 3x_1P + f(T, x)$$

$$\mu_i = 25P + 0.25P^2 - 0.125P^2 + 3x_1P + f(x, T)$$

$$\mu_i = P [25(1 + 0.01P)] - 0.125P^2 + 3x_1P + f(x, T)$$

$$\mu_i = P [\bar{V}_i - 0.125P] + f(x, T)$$

نیز

(فرض می‌کنیم که در این مسئله \bar{V}_i را می‌توانیم به صورت زیر بنویسیم)

$$B_{11} = -172 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$B_{22} = -18 \text{ "}$$

$$B_{12} = -54$$

در این مسئله ما فرض می‌کنیم که در این مسئله \bar{V}_i را می‌توانیم به صورت زیر بنویسیم

فرض می‌کنیم که در این مسئله \bar{V}_i را می‌توانیم به صورت زیر بنویسیم

$$\frac{B^P}{RT}$$

$$\Phi = e = e$$

$$B = y_1^2 B_{11} + 2y_1 y_2 B_{12} + y_2^2 B_{22}$$

$$\Rightarrow B = (0.5)^2 (-172) + 2(0.5)(0.5)(-54) + (0.5)^2 (-18) = -74.5$$

$$\Rightarrow \Phi = e^{\frac{B^P}{RT}} \Rightarrow \Phi = e^{\frac{(-74.5)(31)}{R(37+273)}} = e^{-7.45/R}$$

بفصل ۲۲۲ مجموعه سوالات تست ۴۹

اگر فرد ۱ را CO_2 در نظر بگیریم و شرط تعادل را برای CO_2 بنویسیم خواهیم داشت:

$$\hat{f}_1^L = \hat{f}_1^V$$

$$\hat{f}_1^V = y_1 P$$

$$\hat{f}_1^L = k_1 x_1$$

در صورت مسئله ثابت هنری را در نظر می‌گیریم و خواهیم نوشت:

قانون هنری می‌گوید:

$$\rightarrow k_1 x_1 = y_1 P = P_1$$

$$x_1 = \frac{10^5}{10^9} = 10^{-4} \rightarrow$$

در یک مول آب، 10^{-4} مول CO_2 داریم

$$n_{\text{کل}} = n_{\text{آب}} + n_{CO_2} = 50 \text{ mol}$$

$$x_1 = \frac{n_1}{n} \rightarrow n_{CO_2} = 50 \times 0.0001 = 0.005$$

تقریباً

بفصل ۹۹ مجموعه سوالات تست ۴۲

$$\frac{G}{RT} = B x_1 x_2$$

$$\gamma_1^\infty = 2.718$$

$$P_1^{sat} = 300 \text{ kPa}$$

$$P_2^{sat} = 100 \text{ kPa}$$

$$z_1 = 0.3$$

کمترین فشاری که منطبق با تعادل
دو فاز است چه قدر است؟

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

$$\Rightarrow \gamma_1^\infty = e^B = 2.718 \Rightarrow B = 1$$

$$\gamma_1 \Big|_{x_1=0.3} = e^{x_2^2} = e^{0.7^2} = e^{0.49} \approx 1.63$$

$$\gamma_2 \Big|_{x_1=0.3} = e^{x_1^2} = e^{0.3^2} = e^{0.09} \approx 1.09$$

در نقطه آزنوبروب $\delta_1 P_1^{sat} = \delta_2 P_2^{sat}$ است و چون در اینجا این تاوس برقرار نیست پس نقطه آزنوبروب
نداریم پس در آن نقطه دو فاز وجود ندارد.

$$\text{در نقطه آزنوبروب: } P_B = \sum x_i \gamma_i P_i^{sat} = x_1 P_1^{sat} \gamma_1 + x_2 P_2^{sat} \gamma_2$$

$$= 223.5 \text{ kPa}$$

سؤال ۹۹ مصور سوالات تست ۴۹

$$P_2^{sat} = 0.02 \text{ bar}$$

$$P = 10 \text{ bar}$$

$$y_1 = 0.9982$$

قانون را توی با ی فردی برقرار است

$$y_2 P = \kappa_2 P_2^{sat} \rightarrow \text{از برابری قانون را توی}$$

$$\rightarrow (1 - 0.9982) \times 10 = x_2 \times 0.02$$

$$\rightarrow x_2 = 0.9 \rightarrow x_1 = 0.1 \checkmark$$

$$y_1 P = \kappa_1 x_1 \Rightarrow 0.9982 \times 10 = \kappa_1 \times 0.1 \rightarrow \kappa_1 = 99.82 \checkmark$$

سؤال ۹۹ مصور سوالات تست ۴۱

$$f = P^{sat} \text{ at } 25^\circ\text{C} = 0.3$$

$$\Phi = \frac{f}{P} = \frac{0.3}{10} = 0.03$$

برای آب در دمای 25°C و فشار ۱۰ بار
 قطعه در این شرایط بخار آب از یک کراست
 سه لایه ۱ غلط است
 لایه ۲ غلط است چون فوق بحرانی را ۹ در نظر گرفته
 ضریب فعالیت برای یک ماده خالص بی معنی است لایه ۳ غلط است
 سه لایه ۱ درست است

لا راریتاسی قانون هنری $x_1 = 0.2$ بر مبنای قانون هنری

$$\hat{a}_1 = \gamma_1^* x_1 = e^{(x_2 - 1)} x_1$$

$$\hat{a}_1 = e^{-0.36} \times 0.2 = \dots \checkmark$$

$$\frac{g^E}{RT} = \kappa_1 x_2$$

لا راریتاسی قانون هنری

سؤال ۲۲۳ مصور سوالات تست ۷۰

لایه ۳ H_1' تالیلی که محل از فردی کار ایستاد
 { مسئله این دو عبارت را برابری
 H' تالیلی محلول

⊗ فقط سه کاره دما و فشار و آنرا از آنجایی با هم برابرند

سؤال ۱۸۷ مصور سوالات تست ۷۲

$$d\bar{g}_i = RT d \ln \hat{f}_i \Rightarrow \bar{g}_i - g_i = RT \ln \hat{f}_i - RT \ln f_i$$

$$\left. \begin{aligned} \mu_i &= g_i + RT \ln \frac{\hat{f}_i}{f_i} \\ \frac{\hat{f}_i}{f_i} &= \frac{f_i y_i}{P} = y_i \end{aligned} \right\} \rightarrow \mu_i = g_i + RT \ln y_i$$

لایه ۳ و ۴ را البته می بینیم که فردی می بیند
 میان شش لایه ۳ و ۴ همه فشارها برابرند
 در این حالت خالص فردی لایه ۳ است

صفحه ۲۰۲ مصوبه سوالات تست ۲۶

$$\left. \begin{array}{l} x_i \rightarrow 1 \\ \delta_i \rightarrow 1 \end{array} \right\} \Rightarrow \delta_i \rightarrow 0$$

سفن I و III جواب است.

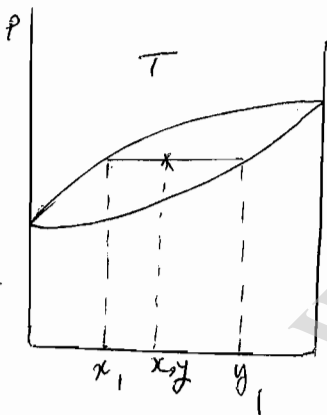
صفحه ۲۲۴ مصوبه سوالات تست ۲۵

دقت از سوزش، آرزوی حرارت زیاد اشتقاق می شود ← گرمای شتر تولید می شود ← بخار فرود می آید در توربین
 داغ تر می شود ← در اثر انبساط در توربین احتمال تشکیل مایع کم تر ← رطوبت در جریان فرود از توربین
 کم می شود

کار توربین مساوی است با آنتالپی درودی منهای آنتالپی خروجی
 در اثر استفاده از سوخت با اندک حرارتی بالاتر ← بخار داغ تر ← آنتالپی بیشتر ← کار تولیدی بیشتر

← رانندگی بالاتر
 کمترین ۲ و ۳ می تواند درست باشد. این مسئله گفته شده که توربین ساید می شود غلط است پس
 کمترین ۲ صحیح است.

صفحه ۲۲۴ تست ۲۱ . اطلاعات ما کم است و قابل حل نیست.



صفحه ۲۲۴ تست ۲۴ : کمترین ۲ صحیح می کند.

چون گفته در آ و P ثابت اضافه کردن
 جزء قرار فقط باعث می شود مقدار فشار مایع
 و فشار بخار افزایش یابد اما فرود سویی ها تغییر
 نمی کند.

WWW.PARSPHD.COM

حسابه فوگسیه فعالیت و جابجایی
 فوگسیه آب در دمای 30°C و فشار 1 bar به لاکسیک از اعداد زیر نزدیک تر است؟
 می دانیم در دمای 30°C فشار اشباع برابر 0.041 MPa می باشد
 اگر سوال برای بیخ سطح شود نیز معادله به همین شکل می شود.

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

$$\int_{p^{sat}}^P v dp = \int_{p^{sat}}^f RT d \ln f \quad \begin{matrix} \text{برای فعالیت و} \\ \text{جابجایی معوم ویژه} \\ \text{متصل ازین است} \end{matrix} \quad v(P - p^{sat}) = RT \ln \frac{f}{f^{sat}}$$

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

$$f = f^{sat} \cdot \left(e^{\frac{0.001 \text{ m}^3/\text{kg} (100000 - 41000) \text{ N/m}^2}{8314 \frac{\text{J}}{\text{kmol K}} \times \frac{1 \text{ kmol}}{18 \text{ kg}} \times 303 \text{ K}}} \right) = 1.0004$$

$$\Rightarrow f \approx f^{sat} \quad e^{\frac{v(P - p^{sat})}{RT}} = \text{ضریب پیوستگی}$$

ضریب پیوستگی برای فعالیت و جابجایی تقریباً برابر یک می باشد لذا $f = f^{sat}$

پس فوگسیه هر مایع یا جامد برابر است با فوگسیه حالت اشباع آن

در برخی موارد تعریف بشتری زده و فوگسیه اشباع را برابر فشار اشباع در نقطه می گیریم.

حسابه کار در فرآیندهای چون دارسیال‌های واقعی

یک سیال واقعی در دمای 190°C وارد یک کمپرسور زده و به صورت ازوپرویل در پست پتروشیمی از فشار

1.4 اتومسفر تا 100 اتومسفر می شود. اگر ضرایب فوگسیه در ورودی به کمپرسور و خروجی از آن به ترتیب

0.4 و 0.8 باشد کار مصرفی کمپرسور را به واحد $\frac{\text{J}}{\text{mol}}$ بدست آورید.

$$Q + h_i = h_e + w$$

$$w = h_i - h_e + Q = T(s_e - s_i) \quad \begin{matrix} \text{فقط برای فرآیندهای ازوپرویل در پست پتروشیمی} \\ \text{در پست پتروشیمی} \end{matrix}$$

$$w = h_i - h_e + T(s_e - s_i) = (h_i - T_i s_i) - (h_e + T_e s_e) \quad T = T_i = T_e$$

$$w = g_i - g_e$$

$$W = RT \ln \frac{f_i}{f_e} = RT \ln \frac{\Phi_i P_i}{\Phi_e P_e}$$

$$W = 8.314 \times 393.15 \ln \frac{0.4 \times 1}{0.8 \times 4} = -$$

WWW.PARSPHD.COM

91-08-12

"8-10"

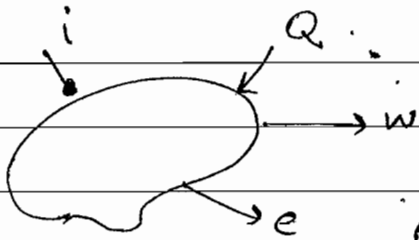
بافتار "علمه لعل" ترمودینامیک در یک سیستم

توازن اول ترمودینامیک برای سیستم بسته:

$$\Delta E = Q - W$$

$$\Delta(u + E_p + E_k) = Q - W$$

مانند لال ترمودینامیک برای سیستم باز:



$$Q + \int m_i (h_i + E_{p_i} + E_{k_i}) = W + \int m_e (h_e + E_{p_e} + E_{k_e})$$

$$+ m_2 (u_2 + E_{p_2} + E_{k_2}) - m_1 (u_1 + E_{p_1} + E_{k_1})$$

در صورتی که در دو طرف این معادله تفاوتی نداشته باشد می‌توانیم آن را ساده کنیم.

محاسبه کار:

۱- اگر فرآیند برگشت پذیر باشد می‌توانیم سیستم را به حالت اول بازگردانیم:

$$-W = \int P dV$$

۲- اگر فرآیند برگشت پذیر نباشد و کار را به حالت اول بازگردانیم:

$$-W = \int_1^2 \frac{RT}{V} dV = RT \ln \frac{V_2}{V_1} = RT \ln \frac{RT/P_2}{RT/P_1} = RT \ln \frac{P_1}{P_2}$$

فصل اول - مهندسی شیمی - دکتره
 مسئله حل شده M: گازها از این معادله پیروی می کنند. $Z = 1 + B'P$ گازها از این معادله پیروی می کنند و ثابت B'

$$w = \int_1^2 P dV$$

$$\frac{PV}{RT} = 1 + B'P$$

با عددنماست

$$V = \frac{RT}{P} + RTB'$$

B' ثابت هم پیروی می کند. تابع B' باشد و چون از این معادله است B' عددنماست B' است.

$$V = \frac{RT}{P} + RTB'$$

$$dV = RT \frac{-dP}{P^2} + 0$$

$$w = \int_1^2 RT P \frac{-dP}{P^2} = -RT \int_1^2 \frac{dP}{P} = -RT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

$$w = RT \ln \frac{P_1}{P_2}$$

1. گازها از این معادله پیروی می کنند. گازها از این معادله پیروی می کنند و ثابت B' عددنماست B' است.

$$P(V-b) = RT$$

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

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

$$dV = RT \frac{-dP}{P^2} + 0$$

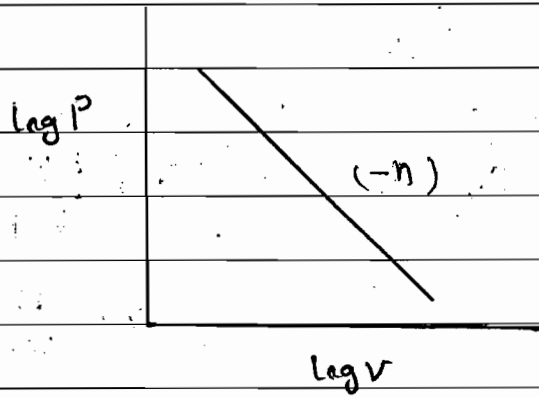
$$w = \int_1^2 P dV = \int_1^2 P \left(RT \frac{-dP}{P^2} + 0 \right) = -RT \int_1^2 \frac{dP}{P} = RT \ln \frac{P_1}{P_2}$$

(معادله B' است)

سوال کنکور فنیسیسی

$$PV^n = \text{cte}$$

$$\log P + n \log V = \log C$$



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

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{n-1}$$

$$PV^n = \text{cte}$$

$$\frac{P_2}{P_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^n$$

$$w = \int P dv$$

- نراند حجم ثابت

$$w = \int P dv = P \int dv = P \Delta V$$

- زانند فشار ثابت

ی به تغییر آن اثره اقل و تغییر آن آنه

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

$$dh = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T dP$$

$$dh = c_p dT +$$

$$du = T ds - P dv$$

$$dh = T ds + v dp \quad \rightarrow \quad \left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T = T \left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T + v$$

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

رابطه ماکسول

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

$$\begin{cases} dh = C_p dT + \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \right] dP \quad \checkmark \\ du = C_v dT + \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v - P \right] dv \quad \checkmark \end{cases}$$

* * *

فرض کنید یک ماده خاص داریم. کارهای ساده ای می‌کنیم. این کارها را می‌کنیم. تغییرات آن‌ها را

احصا می‌کنیم. (تبدیل از حالت ما به حالت ما به حالت ما)

④ صدم است. همین بار اول که بوده است. کارهای ساده و اندرواس می‌کنیم. این کارها را می‌کنیم.

فرض کنید دو ماده ای داریم. تغییرات آن‌ها را می‌کنیم. کارهای ساده ای می‌کنیم.

(مسئله 75 و 54 از فرآیندهای ما)

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

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

$$(Pv^2 + a)(v-b) = RTv^2 \quad \text{در انتهای برآورد، در انتهای نوشتن}$$

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad \text{در انتهای برآورد، در انتهای نوشتن}$$

$$du = c_v dT + \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - P \right] dv$$

$$du = 0 + \left[T \frac{R}{v-b} - \frac{RT}{v-b} + \frac{a}{v^2} \right] dv$$

$$du = \frac{a}{v^2} dv \quad \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = \frac{a}{v^2} \quad \text{در انتهای نوشتن}$$

$$\Delta u = \int_1^2 \frac{a}{v^2} dv = a \left(\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_2} \right)$$

$$\Delta h = \Delta u + \Delta(PV)$$

$$\Delta h = a \left(\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_2} \right) + (P_2 v_2 - P_1 v_1)$$

(M) سوال نمبر 75: تھرموسٹنل به حجم 500 lit 6 بار دے دے کنڈے 25°C دے فشار 10 MPa

گھنسی سیر و دیکھ 91

کله دلد، دین مخزن نشته برصه ای دنده دین تھرموسٹنل دلدان مشه کار زائل کنن به نصف می رسد طرآن تیار شده بین کارر محفظه دین تکمیل چند کله دلدان

$c_p = 1 \text{ kJ/kg}\cdot\text{K}$ $M = 30 \text{ kg/kmol}$ $R = 8.3 \text{ kJ/kmol}\cdot\text{K}$

فرا تھرموسٹنل است، سستم است، (فرا تھرموسٹنل است) (به نظر از تبدیل دهنده)

$$Q + m_1 h_1 = W + m_e h_e + m_2 u_2 - m_1 u_1$$

$$Q = m_e h_e + m_2 u_2 - m_1 u_1$$

فرا تھرموسٹنل است، ترمودینامیک ترموسٹنل است، فراتھرموسٹنل است

$$\begin{cases} P_2 = \frac{1}{2} P_1 \\ m_2 = \frac{1}{2} m_1 \end{cases} \quad PV = mRT$$

دعم است است چون ترموسٹنل است.

$m_1 = \text{مجم}$ $m_2 = \frac{m_1}{2}$ $m_e = m_1 - m_2 = \frac{m_1}{2}$

$$Q = \frac{m_1}{2} (h_e + u_2 - 2u_1)$$

کارگزار است

$$T_2 = T_1 \rightarrow u_2 = u_1$$

$$Q = \frac{m_1}{2} (h_e - u_1) \rightarrow Q = \frac{m_1}{2} (h_e - (h_1 - P_1 v_1))$$

$$Q = \frac{m_1}{2} (h_e - h_1 + P_1 v_1)$$

ت
به نظر از تبدیل دهنده
CpAT است

$$Q = \frac{m_1}{2} P_1 V_1 \Rightarrow Q = \frac{P_1 V_1}{2}$$

$$Q = \frac{10 \times 10^3 \text{ kPa} \times 0.5}{2} = 2500$$

$$h = u + P v$$

آنتالپی و انرژی داخلی و حجم ویژه باشد.

$$u = \frac{V}{m} \rightarrow v m = V \quad \text{حجم کل فنون}$$

سال کنکور کشوری ۹۱، فصل نهم (۱۱)، سائل در این حالت بستن معادلات شکل بازنمایی شده است. در ابتدا
 از شما می‌خواهند (تبدیل طول از متری به سانتی‌متر)
 خاصه هوا به جرم m ، فشار P ، و دمای T بوده و باید تغییر به خط جریان هوا مقصود است.

تبدیل شده و $\frac{m}{2}$ به جرم هوا وارد سطل می‌شود. در صورتیکه فنون آریا با این باشد درجه حرارت آریا
 را از فرض قانون جریان هوا به دست آورید.

قانون اول ترمودینامیک

$$Q + m_1 h_1 + w + m_2 e h_2 + m_2 u_2 - m_1 u_1$$

$$\frac{m}{2} h_i = P(v_2 - v_1) + 0 + \frac{3m}{2} u_2 - m u_1$$

زانگیزش است

$$P_0 = \frac{w}{A}$$

$$\frac{m_1}{2} C_p T_1 = P \left(\frac{3/2 m_1 R T_2}{P} - \frac{m_1 R T_1}{P} \right) + \frac{3}{2} m_1 C_v T_2 - m_1 C_v T_1$$

$$\frac{m_1}{2} (C_v + R) T_1 = \frac{3}{2} m_1 R T_2 - m_1 R T_1 + \frac{3}{2} m_1 C_v T_2 - m_1 C_v T_1$$

$$\frac{1}{2} (C_v + R) T_1 = \frac{3}{2} T_2 (C_v + R) - T_1 (C_v + R)$$

$$\frac{T_1}{2} = \frac{3}{2} T_2 - T_1$$

$$T_1 + 2T_1 = 3T_2 \Rightarrow T_2 = \frac{T_1 + 2T_1}{3}$$

* * *

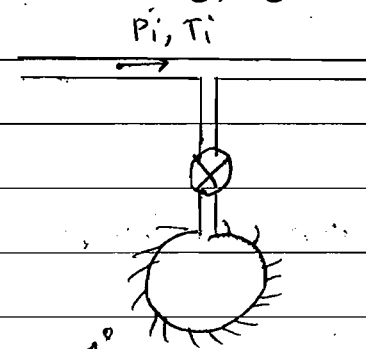
سوال: وقتی خوراک مواد تغذیه‌ای در فکون خالی در جاذبه به حجم ثابت در خط لوله‌ای متصل می‌باشند.

که بدان تکامل به آلی در فشار P_i و دما T_i جریان دارد. در یک لحظه شیر را باز می‌کنیم. گاز در فکون شروع

در یک فشار P_e و دما T_e در خط لوله این تکامل شده شیر را می‌بندیم. در این لحظه دما و گاز داخل فکون جدا

حل ۱۸: فکون لوله را می‌بندیم و تمام حاصل را می‌بندیم

تغییرات انرژی در این فرآیند را می‌نویسیم



$$Q + m_1 h_1 = W + m_2 h_2 + m_3 u_3 - m_1 u_1$$

فرضیات: (۱) لوله‌ای در جاذبه می‌باشد.

(۲) فکون خالی است.

(۳) فکون خالی است. پس $m_3 = 0$.

$$m_1 h_1 = m_2 u_2 \Rightarrow h_1 = u_2$$

$$C_p T_1 = C_v T_2 \Rightarrow T_2 = \frac{C_p}{C_v} T_1$$

$$T_2 = \gamma T_1$$

$$T_2 > T_1$$

اگر این دمای تا فواید دمای مطلق بیشتر است

نکته مهم: اگر دمای مطلق باشد T_1 بر حسب مطلق و T_2 بر حسب مطلق به یکدیگر

مساوی T_2 را می توان تبدیل کنیم

ΔS : تغییر آنترپی برای فرآیند ΔS است. چون فرآیند برگشت پذیر است

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{T_2}{T_1} \quad T_2 = \gamma T_1$$

مسئله: اگر گاز در مخزن T_1 باشد و در مخزن T_2 قرار گیرد. بر فرض $T_2 = 2T_1$ است. آن را به یکبار

در سیستم، این دما را به یکبار حل کرده

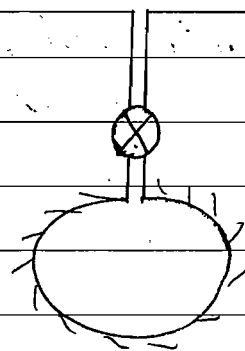
(11) مخزن را تغییر می کنیم. مقدار دمای T_2 را مشخص می کنیم. این حالت را تغییر خواهم داد.

$$Q + m_1 h_1 = m_2 h_2 + m_e h_e + m_2 u_2 - m_1 u_1$$

$$m_e h_e = m_1 u_1$$

$$C_p T_e = C_v T_1$$

$$T_e = \frac{C_v}{C_p} T_1 = \frac{T_1}{\gamma}$$



در واقعیت m_2 مغز نخا اهدا در m_1 انبساط حجمی در فن حجمی اعلی است. $PV = mRT$

در حد صند ادم گاز اعلی است مانند چون که خلا و بخار اهدا در

در شمار 20 بار باشد و بعد از آن به 5 بار است و در آن صورت مسدود فرایند آردا با این است

عمل خواص کم فرایند خیلی سریع صورت میگیرد. فرستی برای تبادل حرارت بکار میبریم. فرایند آردا با این است

و در آن اثری در فن با این سیستم بسته با این $u = a + bPV$ مشخص شده است که a و b

فرایند آردا با این است. حال درون این سیستم در فن فرایند برزن انتقال حرارت از رابطه فشار و حجم

$PV^k = cte$ تعریف می کند. نشان میدهد که k از رابطه زیر بدست می آید؟

$u = a + bPV$ $\Delta E = Q - W$

$\Delta u = u_2 - u_1 = b (P_2 V_2 - P_1 V_1)$

$w = -C_v (T_2 - T_1) = \frac{P_1 V_1 - P_2 V_2}{k-1}$

$\Delta u = b (P_2 V_2 - P_1 V_1) = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{k-1} = -w$

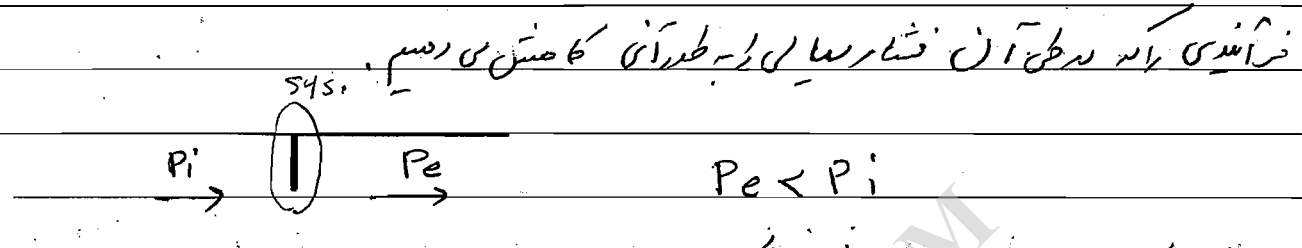
$b = \frac{1}{k-1}$

$k-1 = \frac{1}{b}$ $k = 1 + \frac{1}{b}$

$k = \frac{b+1}{b}$

در فرآیند آبی با شیب مثبت اندر است $\frac{C_p}{C_v} > k$ است. در این حالت، کاران همگرم است است. همان حالت.

فرآیند اختناق: Throttling فرآیند



در فرضی که در آن می‌شود، فشار در آن کم می‌شود و حجم و دمای آن افزایش می‌دهد. $v_e > v_i$ و $T_e > T_i$ است. در این فرآیند، دمای سیال کاهش می‌دهد. $P_e < P_i$ است. سرعت جریان در سیال بیشتر است. $v_e > v_i$ است.

مکانی که با فشار 20 بار و دمای 50 درجه سانتیگراد می‌باشد. w_{50} است.

ولی اگر فشار 5 بار را در دمای 20 درجه سانتیگراد داریم، w_{20} است.

در فرآیند اختناق، با شیب مثبت است.

$$\left\{ \begin{array}{l} w_{50} = 0 \\ w_{20} < 0 \end{array} \right.$$

و این فرآیند اختناق همراه است $DS > 0$

در این حالت، فرآیند اختناق در این شرایط می‌تواند رخ دهد. فرآیند اختناق اختناق است.

در نظر می‌گیرند $Q = 0$

توازن در دینامیک، هر فنکشنی که تغییرات آن در طول زمان صاف باشد

رزش آریا

$$Q + m_i h_i = W + m_e h_e$$

$W = 0$

در حالت Steady state تغییرات در طول زمان صاف است - تغییرات در طول زمان صاف است

$m_1 u_1 + m_2 u_2$ - انرژی درونی

$m_i h_i = m_e h_e$

$m_i = m_e$

$h_i = h_e$

در حالت Steady state تغییرات در طول زمان صاف است

تغییرات در طول زمان

$$\Delta h = 0 \quad \Delta T = 0$$

در حالت Steady state تغییرات در طول زمان صاف است

فرض اول - همسوزی

$$M_{jt} = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_h$$

فرض اول - همسوزی
تغییرات در طول زمان صاف است

$$\left\{ \begin{array}{l} M_{jt} > 0 \xrightarrow{\Delta P < 0} \\ M_{jt} < 0 \xrightarrow{\Delta P < 0} \end{array} \right.$$

تغییرات در طول زمان صاف است
تغییرات در طول زمان صاف است

$M_{jt} = 0$

تغییرات در طول زمان صاف است

کما له ضربت رول و هسون

در این حالت

$$dh = c_p dT + \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \right] dp$$

$$\mu_{jt} = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_h = \frac{v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P}{-c_p}$$

مثال: گاز ایده‌آل این کار را می‌توانیم کرد. $P(v-b) = RT$ این فرضیه فرایند ایزنتروپیک

فرایند سردی را می‌توانیم کرد

$$v = \frac{RT}{P} + b$$

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

$$\mu_{jt} = \frac{\frac{RT}{P} + b - \frac{TR}{P}}{-c_p} = \frac{-b}{c_p}$$

b حجم مولکول در راستای آن می‌رود. b است. c_p است. $\mu_{jt} < 0$

این سیال در این فرایند سردی می‌کند

این سیال در این فرایند سردی می‌کند و در فرایند ایزنتروپیک سردی می‌کند

$$\mu_{jt} = \frac{v \left[1 - T \times \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \right]}{-c_p}$$

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

$$\mu_{jt} = \frac{v(1-\beta T)}{-c_p}$$

در سیال گرم‌تر می‌باشد β است.

$$\mu_{jt} = \frac{-v}{c_p} < 0$$

تفاوت سیلان تراکم نامبری و سیلان گرایی

مساله: گاز بی اثر را در $PV = a + bT^2$ می‌بینیم. در این گاز فرآیند ایزنتالپ را در

تغییر انرژی داخلی این گاز پیدا کنید؟
 ایزنتالپ $\Delta h = 0$ است.

$$\Delta U = -W + Q \quad \Delta U = -W$$

$$\Delta U + \Delta(PV) = 0$$

$$\Delta U + [a + bT_2^2 - a - bT_1^2] = 0$$

$$\Delta U = b(T_1^2 - T_2^2)$$

مثال 2) هوا در فشار و دمای 10^5 بار و 290 کلوین به یک سیلندر با مساحت 10^{-2} متر مربع و طول 1 متر قرار داده می‌شود. در این حالت

گاز را فشرده کرده و در فشار 10^6 بار، از آن کار خارج می‌کنند. فرض کنید که در این فرآیند $\frac{C_p}{R} = \alpha$ کار انجام

شده بدین سبب چه قدر است؟

$$290 \frac{R}{\alpha} (10^{1/9} - 1)$$

$$290 \alpha R (10^{1/9} - 1)$$

$$290 \frac{R}{\alpha} (10^9 - 1)$$

$$290 \alpha R (1 - 10^{1/9})$$

فرانسیز آریا ایست - برشتت بزرگ - 6 ژانویه سال

$$W = -C_V (T_2 - T_1) \quad \frac{C_P}{R} = \alpha$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{k-1}{k}} \quad T_2 = 290 \left(\frac{10}{1}\right)^{\frac{k-1}{k}}$$

$$T_2 = 290 (10)^{\frac{k-1}{k}} = 290 (10)^{1/9}$$

$$\frac{C_P}{C_V} = k \quad C_P = \frac{Rk}{k-1} \quad \frac{C_P}{R} = \frac{k}{k-1} = \alpha$$

$$C_V = \frac{R}{k-1}$$

$$W = -C_V (290 (10)^{1/9} - 290) \quad \frac{k-1}{k} = \frac{1}{\alpha}$$

$$W = 290 \frac{R}{k-1} (1 - (10)^{1/9})$$

$$C_V = \frac{R}{k-1} = \frac{C_P}{k} \times \frac{R}{R} = \frac{\alpha R}{k}$$

$$W = 290 \frac{\alpha R}{k} (1 - (10)^{1/9})$$

طرفان القدرین: فرانسس و ملا علی را تهر: دولت کا عبیدی: استادان دانشگاه مازان

خدمتگزاران دولت: دبیران دانشگاه مازان - مجتمع تجاری فروزنده سبز هکت

۲۶۹۵۰۵۵۳

ترجمه و تفسیر: حلیه آینه: تا فرانس آتروپ تهر می گوید.

۹۱-۰۸-۱۹

۸-۱۰^۰

حلم دوم

ضریب انبساط حجمی $\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$

واحد: $\frac{1}{K}$

ضریب تراکم پذیری هم دریا $K = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$

واحد: فشار

① برای گاز ایده آل

$$V = \frac{RT}{P}$$

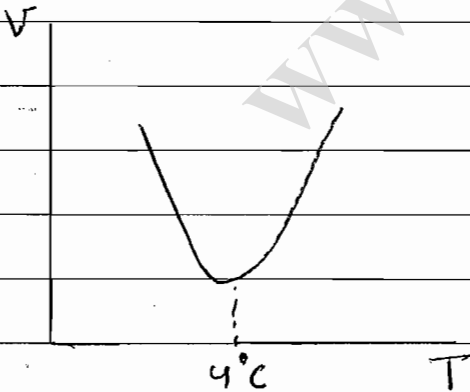
$$\left\{ \begin{aligned} \beta &= \frac{1}{T} \\ K &= \frac{1}{P} \end{aligned} \right.$$

② $\frac{\partial V}{\partial P} < 0$ است پس همواره

برای مواد دیرین استناد با افزایش دما حجم کم می شود پس

$K > 0$ است

برای مواد انقباضی با حجم زیاد می شود بنابراین $\beta > 0$ است. به فریب آب کمتر از $4^\circ C$



$K > 0$; $\beta > 0$

آب در $4^\circ C$ باشد با افزایش دما حجم آن کاهش می یابد $\beta < 0$

$$\textcircled{3} \quad \beta = \left(\frac{\partial \ln v}{\partial T} \right)_P \quad \kappa = - \left(\frac{\partial \ln v}{\partial P} \right)_T$$

$$\textcircled{4} \quad \rho = \frac{1}{V} \quad \beta = -\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_P \quad \kappa = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T$$

$$\textcircled{5} \quad \beta \gg \kappa \rightarrow \text{برای آب سرد}$$

$$\beta = 10^{-5} \quad \kappa = 0.45 \times 10^{-9} \quad \text{برای آب سرد در دمای محیط}$$

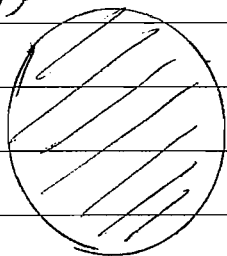
$$\textcircled{6} \quad dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP$$

$$dV = \beta V dT - \kappa V dP$$

مثال: مخزن مایع را بشیم. سوال: تغییر دما در مخزن مایع است. یافته‌ها در دماست

بدان معلوم است. با برساندن دما به T_2 و P_2 را بر روی آن آوریم:

مخزن مایع



برای مخزن مایع $dV = 0$ است.

T_1 و P_1

T_2 و P_2 ؟

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V = \frac{\kappa}{\beta} \rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{\beta}{\kappa}$$

در تغییرات ناوینست برنا

بایستد همان P و T را ثابت
نظر کرد.

$$\frac{P_2 - P_1}{T_2 - T_1} = \frac{\beta}{\kappa}$$

سوال کنکور

7) یاسه کار، شومین ملک سی از آتا 40، از این در هم کار ایا که کنید:

$$w = \int P dV$$

$$w = \int P (\beta v dT - kv dp)$$

و تری ملک سی از آتا 40، از این در هم تغییر (یا تا چند است) همان کم از آتا

صرف کرد

$$w = - \int_1^2 P kv dp = -kv \left(\frac{P_2^2 - P_1^2}{2} \right)$$

حلول ها به دن نسی تری کرد تغییر دن دلیلی

سال 88 در صورتی که تراکم پذیری از ذره های با طبع مدرن از ذرات $k = \frac{a}{v(P+b)}$ است

که در آن a و b دو مسئله است با شند v حجم مخصوص جرمی باشد. کار هم برای تحول از ذره

برگشت پذیری reversible است که آن با طبع از ذرات P_1 تا P_2 کدام است؟

$$w = \int P dv = \int P (\beta v dT - kv dp)$$

$$w = - \int P kv dp = - \int P v \frac{a}{v(P+b)} dp$$

$$w = -a \int_1^2 \frac{P+b-b}{P+b} dp = -a \left[(P_2 - P_1) - b \ln \frac{P_2+b}{P_1+b} \right]$$

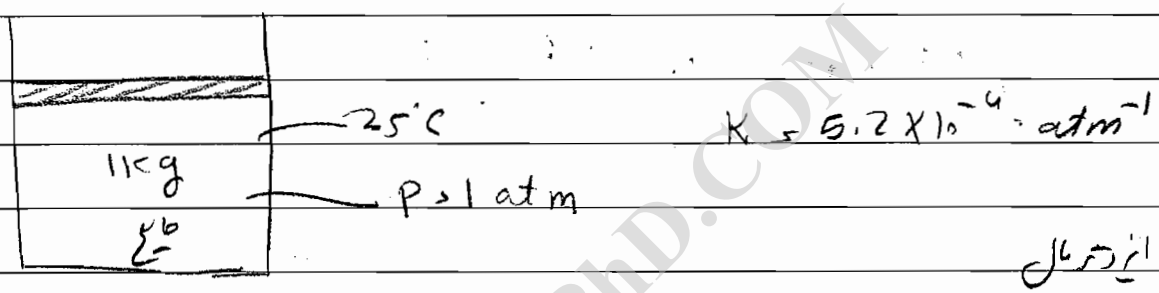
$$w = a(P_1 - P_2) + ba \ln \frac{P_2 + b}{P_1 + b}$$

تک: درون سیلندس فریجاتی و در زیر بیستون یک سیلندر جامد نازک در دمای 25°C رفته

1 atm برسد. ضریب تراکم ایزوترمال این جامد در دمای 25°C برابر $5.2 \times 10^{-4} \text{ atm}^{-1}$ است

حالت مقدار کار لازم بر حسب سائز ترطلب اکتفویا اما تراکم ایزوترمال این جامد کمترین است

40 atm به صورت تقریبی چند است؟ با فرض اینکه دانسیته این جامد 2 g/cm^3 است.



$P_1 = 1 \text{ atm} \rightarrow P_2 = 40 \text{ atm}$

$$\rho = \frac{m}{V} \Rightarrow 2 \times 10^3 \text{ kg/cm}^3 = \frac{1 \text{ kg}}{V}$$

$$V = \frac{10^3}{2} = 500 \text{ cm}^3$$

$$w = \int_{40}^{1} P dv = \int_{40}^{1} P (\beta v dT - \kappa v dp) = - \int_{40}^{1} P \kappa v dp =$$

ایزوترمال

$$- \int_{40}^{1} 5.2 \times 10^{-4} \times 5 \times 10^2 P dp = -26 \times 10^{-2} \int_{40}^{1} P dp =$$

$$-26 \times 10^{-2} \left(\frac{P^2}{2} \right) \Big|_1^{40} = -13 \times 10^{-2} (40^2 - 1) = -207.87$$

گلوله 187 در داخل دربرای بخار داغ در فشار 2000 kPa و با چگالی 3 kg/m^3 جریان دارد.

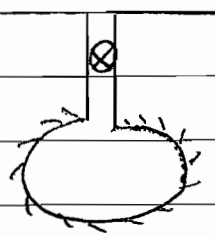
این خط لوله به یک مخزن خالی و عایق متصل است. شیر را باز می‌کنیم. تا بخار وارد مخزن شود. دمای فشار

داخل مخزن به 2000 kPa رسیده شیر را می‌بندیم. در این شرایط انرژی داخلی بخار در درون مخزن چند کیلووات

برسیور است. فرض کنید انرژی داخلی داخل بخار داغ در داخل خط لوله 3333 kJ/kg است.

2000 kPa
→

3 kg/m^3



2000 kPa
3 kg/m³

خالی بود
خالی نشود

$$Q + m_i h_i = m_e h_e + m_2 u_2 - m_1 u_1 + u_{in}$$

لاتنانت

$$m_i h_i = m_2 u_2$$

$$u_2 = h_i$$

$$u_2 = u_i + p_i v_i = 3333 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} + \frac{2000 \text{ kW}}{\text{m}^2} \times \frac{1}{3} \frac{\text{m}^3}{\text{kg}}$$

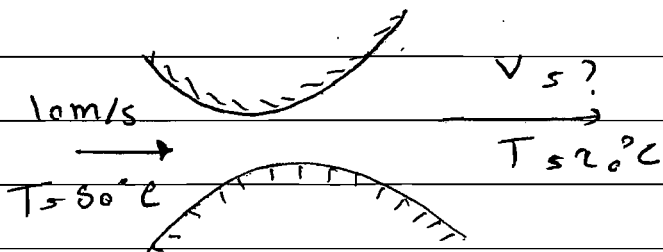
$$u_2 = 3333 + 667 = 4000 \text{ kJ/kg}$$

$$1 \text{ bar} = 100 \text{ kPa} \rightarrow \frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$$

مثال: یک سیبوره عاقل را در یک کوزه در دمای 50°C قرار می‌دهیم. دمای سیبوره در دمای 20°C در این ظاهر می‌گردد.

$$C_p = \frac{5}{2} R, \quad M = 30 \text{ kg/kmol}$$

سرعت خروجی چقدر می‌باشد!



در سیبوره سرعت از این برآید.

کتابت:

$$Q + m_i \left(h_i + \frac{v_i^2}{2} \right) = m_e \left(h_e + \frac{v_e^2}{2} \right) + W$$

$$v_e^2 = 2(h_i - h_e) + v_i^2$$

$$v_e^2 = 2C_p(T_i - T_e) + v_i^2$$

$$v_e^2 = 2 \times \frac{5}{2} R (30) + v_i^2$$

$$v_e^2 = 5 \times 8.314 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{mol} \cdot \text{K}} \times 30 \text{ K} \times 10^3 \times \frac{1 \text{ kg mol}}{30 \text{ kg}} + 100$$

$$v_e^2 = 41500$$

$$| v_e = 205 \text{ m/s} |$$

$$\frac{\text{m}^2}{\text{s}^2}$$

$$\frac{\text{kg} \cdot \text{m} \cdot \text{m}}{\text{kg} \cdot \text{s}^2} = \frac{\text{Nm}}{\text{kg}} = \frac{\text{J}}{\text{kg}}$$

سے متعلقہ اثر ہے

$$S = S(T, P)$$

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

$$du = Tds - pdv$$

$$dh = Tds + vdp \rightarrow \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P + 0$$

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

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

$$dS = \frac{C_P}{T} dT - \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P dp \checkmark$$

تیس ماہوں پر مبنی (S-T) فیوچر اسٹریٹ

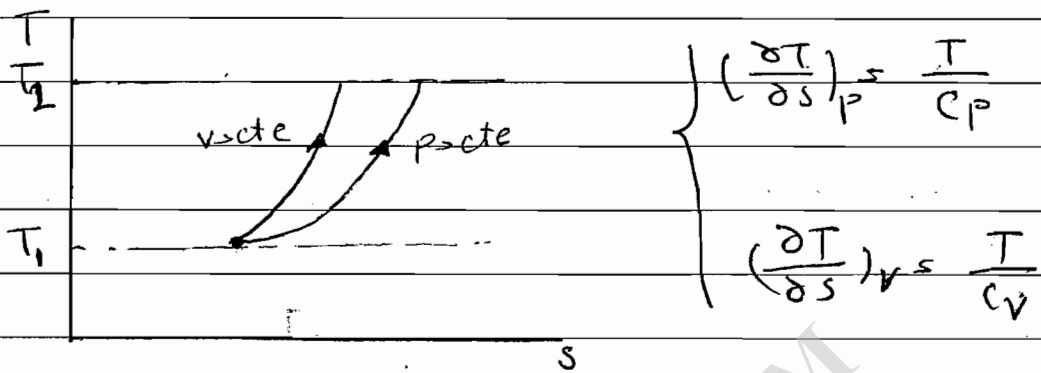
$$S = S(T, V)$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV$$

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

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

مثال سوال کنکور کارشناسی ارشد مکانیک اولیة آبی با برطرف حجم ثابت و یک بر طرف ثابت دانه ثانیه
 T_2 گرم کنیم. کدامیک از ششوی که زیر هم قرار اندر اهمیت نشان می دهد؟



در این ثابت $(p) > (v)$ است. در این ششوی ثابت که اهمیت نشان می دهد؟

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

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

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

در هر دو حالتی رابطه با هم C_p کارشناسی ارشد مکانیک می رود که تابع فشار است یا خیر؟
 برای کارشناسی ارشد مکانیک تابع فشار است.

فردا کی امتحان میں اس سوال پر جواب دینا ہے۔ اس کے لیے اسے حل کرنا ہے۔

$$(P+a)(V-b) = RT$$

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

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

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

اس کے لیے اسے حل کرنا ہے۔

$$\left. \begin{aligned} (P+a)(V-b) &= RT \\ P(V-b) &= RT \\ (P+a)V &= RT \\ PV &= RT \end{aligned} \right\} M_1$$

اس کے لیے اسے حل کرنا ہے۔

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

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

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

مثال: معادله گازها را در نظر بگیرید و ثابت کنید که $(\frac{\partial C_V}{\partial T})_P = 0$ ؛ تابع حجم است یا خیر؟

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

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

$$(\frac{\partial C_V}{\partial V})_T = 0$$

$$(\frac{\partial P}{\partial T})_V = \frac{R}{V-b}$$

$$(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2})_V = 0$$

C_V ثابت است پس ندارد

مثال: نشان دهید که $(\frac{\partial C_P}{\partial P})_T = -T(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2})_P$ ؛ اگر گازها را در نظر بگیرید و ثابت کنید که $(\frac{\partial C_P}{\partial P})_T = -T(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2})_P$

$$(\frac{\partial C_P}{\partial P})_T = ?$$

مثال

$$(\frac{\partial C_P}{\partial P})_T = -T(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2})_P$$

$$\frac{PV}{RT} = 1 + \frac{BP}{RT} \rightarrow V = \frac{RT}{P} + B$$

$$(\frac{\partial V}{\partial T})_P = \frac{R}{P} + \frac{\partial B}{\partial T}$$

B : ضریب دوم ویریل (تابعی از دما است)

$$(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2})_P = \frac{d^2 B}{dT^2}$$

$$(\frac{\partial C_P}{\partial P})_T = -\frac{dT^2 B}{dT^2} \checkmark$$

تبادل امکان پذیر است و این کار را می توانیم در حالت اول به کار ببریم

فردی که در آن تغییرات در دما و حجم را می بینیم

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

در حالت اول دما و حجم ثابت است و در حالت دوم دما و فشار ثابت است

معادله حالت

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

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

در حالت دوم دما و فشار ثابت است و در حالت اول دما و حجم ثابت است

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

انتگرال می گیریم

$$ds = \frac{R}{V - b} dV$$

معادله حالت را در نظر بگیرید

$$\Delta S = R \ln \left(\frac{V_2 - b}{V_1 - b} \right)$$

در حالت اول دما و فشار ثابت است

از مجموع تغییرات آنتروپی گازها این نتیجه را می‌گیریم:

$$V = \frac{RT}{P}$$

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

$$P = \frac{RT}{V}$$

$$\Delta S = c_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

تغییرات آنتروپی برای حالتان و حالتان

برای حالتان و حالتان، در آن‌ها هر دو هم از دو طرف ΔS استفاده کردیم. می‌دانیم در حالتان

حالتان تغییرات هم ناهم‌راستا است.

$$\int ds = \frac{c_p}{T} dT$$

$$\int ds = \frac{c_v}{T} dT$$

$$c_p \approx c_v \approx c$$

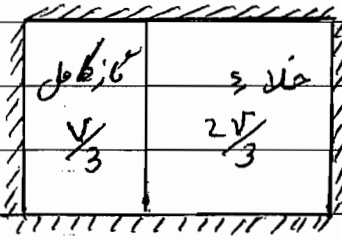
$$ds = c \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S = c \ln \frac{T_2}{T_1}$$

آنتروپی گازها را می‌توانیم به صورت $\frac{kJ}{kg \cdot K} = \frac{kJ}{kg}$ بیان کنیم.

$$\Delta S = m c \ln \frac{T_2}{T_1}$$

مثال: یک محفظه حاوی دو گاز که حجم آن بین عبور تقسیم شده است.



حجم کل ثابت، تقسیم شدن مکانیک شش گاز کامل برآمده

در سمت دیگر خلأ می باشد. در یک لحظه غمت بازن شود و گاز

ترتیب محفظه را اشغال کند. تغییرات در این فرآیند چیست!

این فرآیند نشان دهنده فرآیند انبساط آزاد است. در این حالت کار انجام نمی‌دهد و نسبت به فضای خالی برآمده می‌باشد.

$$T_1 = T_2$$

چون فرقی در این تبادل گرما ندارد. باشد درجه حرارت ثابت می‌ماند.

برای مقایسه نمودیم. خدا را است. کار مفید است. $\Delta U = Q - W$ مطلوب است

$$\Delta U = 0 \quad C_v \Delta T = 0$$

$$\Delta S = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta S = R \ln \frac{V}{V/3} = R \ln 3$$

انبساط آزاد یک فرآیند برگشتناپذیر است. با این فرآیند تغییر درجه حرارت $\Delta S > 0$

$$\Delta S = R \ln 3 > 0$$

1- اجزای آن معادل کاری نیست

2- فرآیند برگشتناپذیر است.

$$R \ln 3$$

$$= 4$$

$$- R \ln 3$$

ΔS منفی نیست.

مثال ۱: ظرفی که در آن ۲۰ کیلوگرم آب سرد با دمای ۲۷ درجه سانتیگراد قرار دارد. ظرفی که در آن ۲۰ کیلوگرم آب گرم با دمای ۳۲۷ درجه سانتیگراد قرار دارد. ظرفها را با هم مخلوط می‌کنیم. دمای نهایی آب را بیابیم.

ظرفی که در آن ۲۰ کیلوگرم آب سرد با دمای ۲۷ درجه سانتیگراد قرار دارد. ظرفی که در آن ۲۰ کیلوگرم آب گرم با دمای ۳۲۷ درجه سانتیگراد قرار دارد. ظرفها را با هم مخلوط می‌کنیم. دمای نهایی آب را بیابیم.

داده‌ها: $m = 20 \text{ kg}$, $c = 5 \text{ kJ/kg}\cdot\text{K}$, $T_1 = 327^\circ\text{C}$, $T_2 = 27^\circ\text{C}$

$$\Delta S = mc \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$T = 327^\circ\text{C}$$

$$\Delta S = 100 \ln 0.5$$

$$T = 27^\circ\text{C}$$

$$\Delta S = -70 \text{ kJ/K}$$

ظرف سردتر از ظرف گرمتر است.

$$Q = mc\Delta T$$

$$Q = 20 \times 5 (27 - 327) = 100 (-300) \text{ kJ}$$

ظرف سردتر از ظرف گرمتر است.

$$\Delta S = \frac{Q}{T_0} = \frac{100 \times 300}{27 + 273} = 100$$

$$\Delta S_{\text{net}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{surr}} = -70 + 100 = 30 \text{ kJ}$$

مجموع تغییرات آنترپی سیستم و محیط آنترپی کل سیستم را می‌دهد.

$\Delta S_{\text{net}} > 0$ → $\Delta S_{\text{net}} = 0$ → $\Delta S_{\text{net}} < 0$

فرآیند برگشتناپذیر است.
 فرآیند برگشتناپذیر است.

فرآیند سه تایی دبی همگن در مجموع شش مرحله است. این فرآیند سه تایی همگن را می توان به صورت زیر نمایش داد.

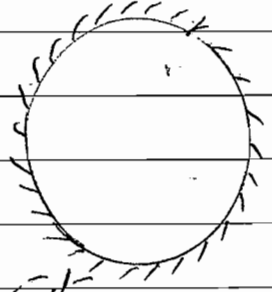
$\ln 2 = 0.7$

$\ln 3 = 1.1$

$\ln 20 = \ln 2 \times 10 = \ln 2 + \ln 10 = 3$

$\ln 10 = 2.3$

مثال: یک سیستم دبی همگن در دما T_1 و با یک منبع دما T_2 در دسترس است. برای استخراج حداکثر کار مفید از این سیستم، چه کاری باید انجام داد؟



$\Delta S_G = \Delta S_{sys} + \Delta S_{surr}$
generation

$\Delta S_G = \Delta S_{sys}$

$\Delta S_{surr} = \frac{Q}{T}$ ≈ 0
چون دمای منبع است.

$\Delta S_G = \Delta S_1 + \Delta S_2$

$\Delta S_G = mc \ln \frac{T_e}{T_1} + mc \ln \frac{T_e}{T_2}$

$\Delta S_G = mc \ln \frac{T_e^2}{T_1 T_2} = C \ln \frac{T_e^2}{T_1 T_2}$
۱۱۹

با فرض ثابت بودن دما T_e و با فرض ثابت بودن T_1 و T_2 ، می توان نشان داد که کار مفید از این سیستم به دست می آید.

$$M \text{ بولون } T_e = \frac{m_1 c_1 T_1 + m_2 c_2 T_2 + \dots}{m_1 c_1 + m_2 c_2}$$

$$T_{es} = \frac{C T_1 + C T_2}{C + C} = \frac{T_1 + T_2}{2}$$

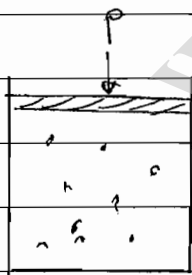
$$\Delta S_f = C \ln \frac{(T_1 + T_2)^2}{4 T_1 T_2}$$

$$S_G = C \ln \left| \frac{T_1 + T_2}{2 \sqrt{T_1 T_2}} \right|^2 = 2C \ln \frac{\frac{T_1 + T_2}{2}}{\sqrt{T_1 T_2}}$$

ΔS_G زائید زشت نیست

$\frac{T_1 + T_2}{2}$ میانگین حسابی، $\sqrt{T_1 T_2}$ میانگین هندسی

میانگین هندسی همیشه کمتر است

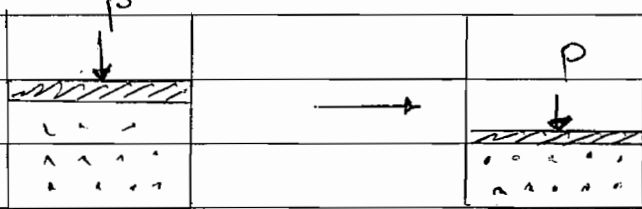


$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1}$$

$$\Delta S = 0$$

آنتروپی سیستم

دانشگاه هم دادیم و نخواستیم بدانیم



بالتر است و کمتر از آن است بدانیم

مثال: اگر گاز ایده آل را از حالت اول به حالت دوم تغییر دهیم و فرآیند را به گونه‌ای انجام دهیم که $PV^{\gamma} = \text{cte}$ باشد.

اگر گاز ایده آل را از حالت اول به حالت دوم تغییر دهیم و فرآیند را به گونه‌ای انجام دهیم که $\gamma = 1.5$ باشد. فشار در حالت دوم برابر با فشار در حالت اول است.

در این گاز محاسبه کنید.

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

$PV^{\gamma} = \text{cte}$

$$\Delta S = \frac{R\gamma}{\gamma-1} \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - R \ln \frac{P_2}{P_1}$$

$$\Delta S = \frac{R\gamma}{\gamma-1} \frac{\gamma-1}{\gamma} \ln \frac{P_2}{P_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1}$$

$$\Delta S = R \ln \frac{P_2}{P_1} \left(\frac{\gamma(\gamma-1)}{\gamma(\gamma-1)} - 1 \right)$$

$$\Delta S = R \ln \frac{P_2}{P_1} \left(\frac{\gamma-1}{\gamma(\gamma-1)} \right)$$

$$\Delta S = \frac{R(\gamma-1)}{\gamma(\gamma-1)} \ln \frac{P_2}{P_1} \quad \checkmark$$

$$\Delta S = \frac{0.5}{2(1.5-1)} \ln 2$$

$$\Delta S = 0.5 R \ln 2 = 0.35 R$$

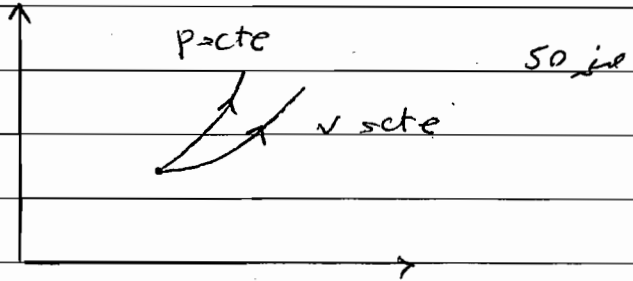
کتابہ تعمیرات درسیہ دہلی میں مجموعہ حیران ایک مستقیم بازار (تورین) }
کتابہ کارفرمائیاں جی۔سی۔

WWW.PARSPHD.COM

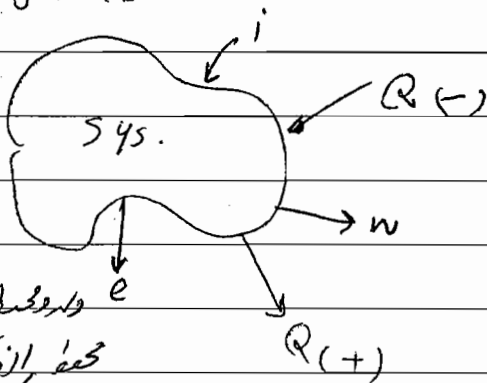
91-08-26

"8-10"

کتاب سوم



To در محیط



$$DS_{sys} = m_2 s_2 - m_1 s_1$$

$$DS_{surr} = m_e s_e - m_i s_i + \frac{Q}{T_0}$$

درون محیطی که خود آنترپی
محیط، الفزایس و... است

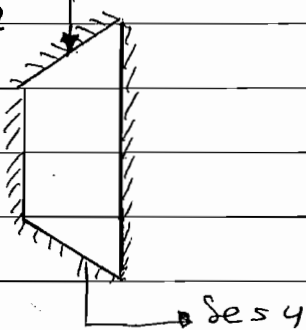
اصل آنترپیش آنترپی $DS_{sys} + DS_{surr} \geq 0$

مثال صفحه 126 سال 15 نهمی شهر
6) چه چیز شدت 3 را آنترپی خاص 3 به هم میزنند (با هم) و آنجا با هم درگیر شده و با

آنترپی خاص 4 و آن آن خارجی بود شدت خاص 4 و آن آنترپی این تحول شدت؟

$m_1 s_3$

$s_1 s_2$



و اعداد خاص یا مختار است

$\frac{ds}{dt} = 0$ steady state

$$m_2 s_2 - m_1 s_1 = 0$$

$$DS_{net} = DS_{sys} + DS_{surr}$$

$DS_{net} s_3 \& 4 - (3 \& 2) \neq 0$ Q_{s0} Adiabatic

$$DS_{net} = 12 - 6 = 6$$

کارند سیستم ما در جریان دگرگونی است

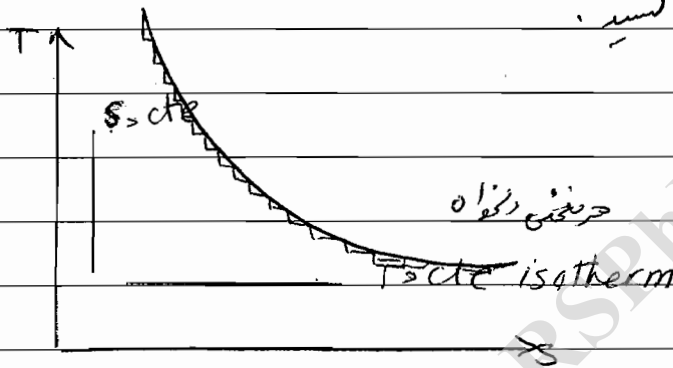
① فرآیند آدیباتیک دگرگونی باشد

$$W_s = - \int_i^e v dp$$

② در حالتی که فرآیند ایزوترمال دگرگونی باشد

$$W_s = - \int_i^e v dp$$

ایزوترمی (T-S) به فرم صحنی درازان کشید



فرآیند دگرگونی آدیباتیک
فرآیند آدیباتیک و ایزوترمال
دگرگونی دگرگونی

برای فرآیند آدیباتیک به شرطی که دگرگونی کارزایه $W_s = - \int_i^e v dp$ به دست می آید

در فرآیند ایزوترمال دگرگونی - فرض کنیم دگرگونی آدیباتیک کار حساب می کنند و بدان کار
تقریباً به دست می آوریم

کنترل دگرگونی (مثال) کارزایه دگرگونی (از لایه تا لایه) کارزایه دگرگونی دگرگونی دگرگونی

$PV^n = cte$ باشد کارزایه دگرگونی را حساب کنند

$$\frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{1-n}$$

② کارزایه دگرگونی آدیباتیک $\frac{P_1 V_1 - P_2 V_2}{1-n}$

$$\frac{n}{n-1} (P_2 V_2 - P_1 V_1) \quad (4)$$

$$\frac{n}{n-1} (P_1 V_1 - P_2 V_2) \quad (3)$$

$$w_s = \int_i^e v dp$$

$$P = \frac{C}{v^n} \quad dp = -n C v^{-n-1} dv$$

$$w_s = \int_i^e n C v^{-n} dv$$

$$w_s = n C \frac{v_i^{1-n} - v_e^{1-n}}{1-n} \quad C = P v^n$$

$$w_s = \frac{n}{1-n} (P_e v_e - P_i v_i)$$

$$w_s = \frac{n}{n-1} (P_i v_i - P_e v_e)$$

مثال: آب را از فشار 1 bar تا 6 bar فشرود. دمای آب در هر دو حالت 20°C است.

در این فرآیند آب سرد می‌شود یا گرم می‌شود؟

$$w_s = \int_i^e v dp \quad \text{در حالت دمای ثابت و حجم ویژه مشخص است.}$$

$$w_s = -v (P_e - P_i) \quad w_s = -0.001 \frac{\text{m}^3}{\text{kg}} (500 \text{ kPa})$$

$$\left(v = \frac{1}{\rho} \right) \quad 1 \text{ bar} = 100 \text{ kPa}$$

$$w_s = -0.001 \frac{\text{m}^3}{\text{kg}} (500 \frac{\text{kJ}}{\text{m}^2}) = -0.5 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

عبارت منفی می‌تواند معنی سرد شدن را داشته باشد.

$$\begin{array}{l} \dot{w} = \dot{m} w \\ \frac{\text{kJ}}{\text{s}} = \frac{\text{kg}}{\text{s}} \times \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \end{array}$$

$$\dot{m} = \rho R = 1 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \times 72 \frac{\text{m}^3}{\text{h}} \times \frac{1 \text{ h}}{3600 \text{ s}} = 2 \text{ kg/s}$$

$$\dot{w} = 20 \text{ kg/s} \cdot (-0.5) \frac{\text{kg}}{\text{kg}} = -10 \text{ kW}$$

ایستاد

$$\dot{w}_s = -10 \text{ kW}$$

محیط را گرم کرده و مورد استفاده مصرف کننده است.

$$\eta_s = \frac{\dot{w}_s}{\dot{w}_a}$$

در حالت واقعی کمتر مصرف کننده است.

اینها را از فرمولها

اینها را در فرمولها قرار ندهید. در حالت ایده آل همیشه تولید می کنند.

$$\eta_s = \frac{\dot{w}_a}{\dot{w}_s}$$

محیط را گرم کرده

$$\eta_s = \frac{\dot{w}_s}{\dot{w}_a} \quad 0.5 = \frac{-10}{\dot{w}_a}$$

$$\dot{w}_a = -20 \text{ kW}$$

با دقت مورد استفاده

$$du = \delta Q - \delta W$$

$$\delta Q = T ds$$

$$\delta W = P dv$$

$$du = T ds - P dv$$

از ترکیب قانون اول و قانون دوم آرمونیک برای یک سیستم بسته در حالت پدیدار می آید

در حالت پدیدار و نیز استفاده می گردد. ds, du توابع ترمودینامیکی هستند

$$dh = T ds + v dp$$

$$g = h - TS$$

$$dg = vdp - sdT$$

انرژی نسبی

$$a = u - TS$$

$$da = -pdv - sdT$$

Helmholtz

شرایط تعادل بودن :

$$da = Tds - pdv$$

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

$$dh = Tds + vdp$$

$$dg = vdp - sdT$$

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

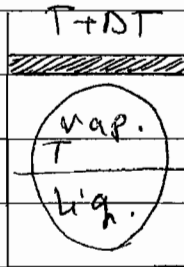
$$da = -pdv - sdT$$

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

$$\frac{dp}{dT} = \frac{ds}{dv}$$

کند شدن تغییر فاز را در نقطه تبدیل شدن تغییر

در صورت ع و د و افزایش دسیم صدم به حالت
تغییر می کند



در حالت ب به صورت ع کاهش دسیم به حالت
می گردد

آنتالپی داخل سیستم است تغییر است. آنتالپی خارج سیستم است.

$$\Delta S = \int \frac{\Delta Q}{T}$$

نسبت به این حالت است که در دمای ثابت و در صورت تعادل

است تغییر است ΔS تغییر فازی است که در این حالت می باشد

$$DS = \int \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} \int dQ = \frac{Q}{T} = \frac{DH}{T}$$

۸۰ گرمی سیس، آب بدر 298° تغییر می کنند. اگر ۱۰۰ گرم تغییر آب ... بیشتر و بیشتر است

DS, DS ترا انداخته است!

$$DS = \frac{Q}{298 + 273.15 K}$$

در فرآیندهای تغییر فاز DG=0 است. چون تعادل است. DG=0

$$(DG)_{P,T} = 0$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{DS}{DV} = \frac{DH}{TDV}$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{DH}{TDV}$$

عبارت کلاسیک بیان برای محاسبه برای کلان

فرآیند فائز به کار می رود.

کلاسیک عبارت کلاسیک بیان را برای فرآیند تغییر فاز است

۱- از حجم دانه فائز تابع در فشار و فائز فاز دانه فائز هم فرقی کردن است. $v_g \gg v_l$

$$v_g = \frac{RT}{P}$$

۲- گاز ایده آل فرض کرد

۳- چون برای کلان تغییر تابع در حالت هم در افزایش به از آن که برای کلان تغییر کم می شود. فقط برای

به هم می رسد

مقدار ΔT کوچک تر از آن تغییرات است و مستقل از فرقی که

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

r_tal@yahoo.com (email) (دکتر طهرانی)

تغییر آن اثر دبی یا فشار در یک فرآیند هم دارد.

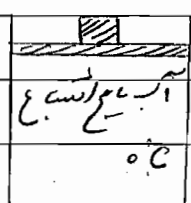
$$\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

در واقع منبسط و منبسط آب با تغییر دما و فشار در یک فرآیند هم دارد.

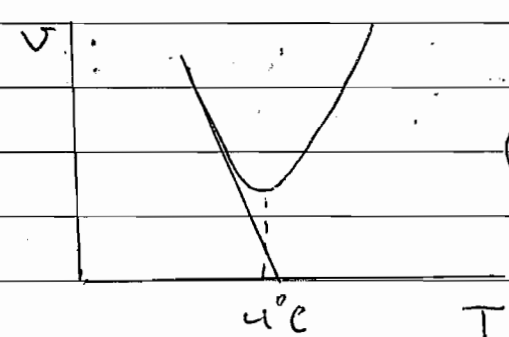
بر آن دلیل این است که در فرآیند ΔS هم تغییرات در دما و هم تغییرات در فشار را در نظر می‌گیریم.

اگر دبی در فرآیند ثابت و دما تغییر کند.

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

$S_2 - S_1 < 0$	$\Delta S < 0$	افزایش فشار	$(\Delta P > 0)$	
$S_2 < S_1$				

برای آب در دماهای کمتر از 4°C این سبب معکوس است.



$$\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T > 0 \rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P < 0$$

افزایش فشار $\rightarrow \Delta S > 0 \rightarrow S_2 > S_1$
 $\Delta P > 0$

۱- تابع انبساط داریم در دما صفر و در دما T که در آن افزایش دما داریم. حالت ثانویه: تابع در دما است.

حالت اول: تابع انبساط
حالت ثانویه: تابع در دما

آنچه در تابع در دما با تابع انبساط P ارتباط دارد.

۴ برای آن بود آن در تابع در دما که آن تابع انبساط در همان دما است.

۴ برای آن بود در دما که آن در $4^\circ C$ آن در تابع در دما که آن تابع انبساط در همان دما است.

$$\left\{ \begin{aligned} ds &= \frac{C_p}{T} dT - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp \\ ds &= \frac{C_v}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dv \end{aligned} \right.$$

ds در آن که هر دو در آن برابر است.

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

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

$$T_s f(p, v)$$

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

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

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

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

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

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

از طرفی آنالیز ابعادی نیز می‌توانیم بررسی

کنیم

$$\beta = \frac{1}{T} \quad k = \frac{1}{P}$$

می‌توانیم آنگاه

$$C_p - C_v = \frac{\frac{1}{T^2} \times T V}{\frac{1}{P}} = \frac{PV}{T} = R$$

$$PV = RT$$

از طرفی در P ثابت T درجه آزادی باشد $\rightarrow \left(\frac{\partial C_v}{\partial V} \right)_T = 0 \checkmark$

از طرفی در V ثابت T درجه آزادی باشد $\rightarrow \left(\frac{\partial C_p}{\partial P} \right)_T = 0 \checkmark$

سوال کنکور، معادله ای که در آن $(P+a)(V-b)=RT$ می‌بینیم، این معادله برای گاز ایده‌آل است.

$$C_p - C_v = R$$

در مورد T در حال ثابت P $\left(\frac{\partial C_v}{\partial V}\right)_T = 0$

در مورد T در حال ثابت V $\left(\frac{\partial C_p}{\partial P}\right)_T = 0$

1) در گازها در حالت C_p و C_v با هم تفاوت دارند. در حالت C_p بیشتر از C_v است.

در این حالت نیز C_p و C_v نیز تفاوت دارند و C_p بیشتر از C_v است.

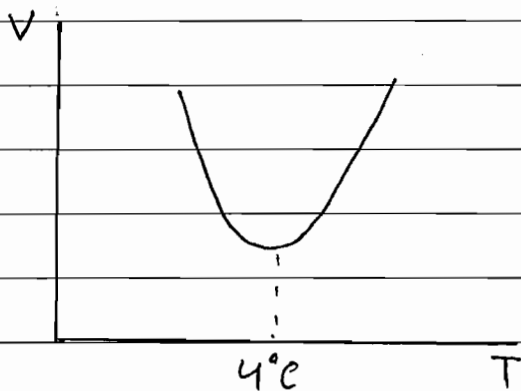
$$PV = RT, \quad P(V-b) = RT, \quad (P+a)V = RT$$

$$(P+a)(V-b) = RT$$

این رابطه تفاوت C_p و C_v را مشخص می‌کند.

$$C_p - C_v = R \quad C_p > C_v$$

$$C_p - C_v = \frac{\beta^2 T V}{\kappa} > 0 \quad C_p > C_v$$



$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = 0$$

آب 4°C

$$C_p = C_v$$

حالتی که در آن $C_p = C_v$ است.

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

سوال ۱۰۰م نامزد است $\beta, \kappa = 0$

$$C_p = C_v$$

سوال ۱۰۰م نامزد است

در حالت خاص $C_p = C_v = C$

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

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

سوال ۹۰م نامزد است

سوال ۸۰م نامزد است ΔS از نمودار زیر مرسوم است

$$\Delta S = \int_{P_1}^{P_2} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP$$

* * *

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

$$\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T = 0 + V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

$$\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T = V \left(1 - \frac{1}{\beta T} \right)$$

$$\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T = V (1 - \beta T)$$

U

سوال ۸۰م - سو

مثال عددی

سوال کنکور:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_T = ?$$

$$du = Tds - pdv$$

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

$$\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_T = -T\beta v - \left(\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T\right) v$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_T = v(Kp - \beta T) \quad M$$

$K=0$ و $\beta=0$ است.

نرخ رگشم سوال تراکم کننده داریم:

آنترپس
 $\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T = 0$

اثرهای رافع
 $\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_T = 0$

آنترپس
 $\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T = v$

در سه حالت تراکم کننده، آنترپس تابع فشار است. آنترپس اثرهای رافع و فشار پستی ندارند.

در سه حالت تراکم کننده، آنترپس تابع فشار است. اثرهای رافع و آنترپس پستی ندارند.

معمولاً در سه حالت تراکم کننده، آنترپس تابع فشار است. آنترپس اثرهای رافع و آنترپس پستی ندارند.

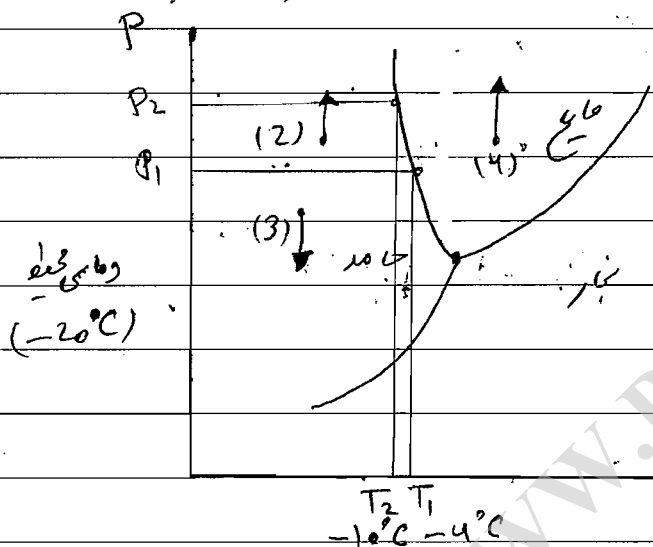
مثال ۱- در صورت آب کدام مورد صحیح است؟

۱- اگر فشار روی آب حاصل افزایش باشد ذوب آن سریعتر می شود.

۲- اگر فشار روی آب حاصل افزایش باشد ذوب آن متوقف می شود.

۳- اگر فشار روی آب حاصل در دمای ثابت کاهش باشد در نهایت مایع خواص آب است (تفصیل در کلاس)

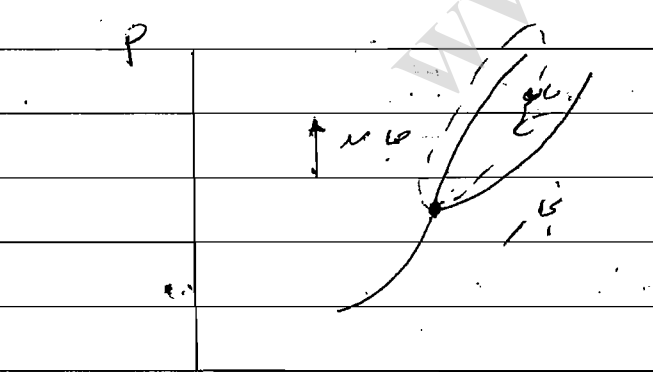
۴- اگر فشار روی آب فقط در دمای ثابت افزایش باشد در نهایت حاصل خواهد شد. (مایع سردتر می شود)



۹- برای مایع حاصل $\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$ چه است؟

۱۰- برای مایع در دمای ثابت افزایش حجم می آید مثل آب در دمای پایین.

۱۱- افزایش فشار در آب منجر به سرد شدن می شود و افزایش فشار منجر به نقطه انجماد کم شده است. پس فرآیند انجماد منجر می شود.



۱۲- اگر دمای ثابت در آب حاصل کاهش می آید.

۱۳- برای مایع در دمای ثابت افزایش حجم می آید.

۱۴- برای مایع در دمای ثابت افزایش حجم می آید.

مسئله 55 سال 90 نوسان: فریب می‌کنند، باره A 2 بار فریب می‌کنند، باره B می‌کنند

در دمای $T_{rs} = 0.7$ و در حالت اشباع خالص است که رابطه بین P_{rA} و P_{rB} بدین صورت است:

1) $P_{rA} = P_{rB}$ 2) $P_{rB} = 2 P_{rA}$ 3) $P_{rA} = 10^{w_A} P_{rB}$

4) $P_{rB} = 10^{w_B} P_{rA}$ (4)

$w_A = 2 w_B \rightarrow w_B + w_B = w_A$

$T_{rs} = 0.7$ $w_A = w_B + (-1 - \log P_{rB}^{sat} |_{T_{rs}=0.7})$

$-1 - \log P_{rA}^{sat} |_{T_{rs}=0.7} = w_B - 1 - \log P_{rB}^{sat} |_{T_{rs}=0.7}$

$\log \frac{P_{rB}^{sat}}{P_{rA}^{sat}} |_{T_{rs}=0.7} = w_B$

$\frac{P_{rB}^{sat}}{P_{rA}^{sat}} = 10^{w_B}$

$P_{rB}^{sat} = 10^{w_B} P_{rA}^{sat}$

مثال 5 - محاسبه دمای اشباع (مسئله 55) $T_c = 150.8 \text{ K}$ ، $P_c = 48.7 \text{ bar}$ در دمای اشباع

این دما نشمارای اشباع 6 بار از آن در دمای $T > 150.6 \text{ K}$ (در دمای اشباع)

$\left\{ \begin{array}{l} T_c = 150.8 \text{ K} \\ P_c = 48.7 \text{ bar} \end{array} \right.$

$T = 150.6 \text{ K}$

$P^{sat} = ?$

$$\frac{T}{T_c} = Tr$$

$$Tr = \frac{105.6}{150.8} = 0.7$$

و چون $Tr = 0.7$ است پس $w = 0.6$ و $z = 0.7$

$$w = -1 - \log Pr^{sat} \quad | \quad Tr = 0.7$$

$$0 = -1 - \log Pr^{sat} \quad | \quad Tr = 0.7$$

$$-1 = \log Pr^{sat} \quad | \quad Tr = 0.7$$

$$Pr^{sat} \quad | \quad Tr = 0.7 = 0.1$$

$$\frac{Pr^{sat}}{48.7} \quad | \quad Tr = 0.7 = 0.1$$

$$Pr^{sat} \quad | \quad Tr = 0.7 = 4.87$$

$$\frac{P}{P_c} = Pr^{sat} \quad | \quad Tr = 0.7$$

$$P = 4.87 \text{ bar} \quad \checkmark$$

91-09-10

"8-10"

پ, ۹, ۱۰

$$du = \delta Q - \delta W$$

$$g = h - TS$$

کلیه

$$Tds = PdV$$

$$dg = vdp - sdt \quad T = \text{cte}$$

$$dg = vdp$$

$$\Delta g = \int_1^2 v dp = v(P_2 - P_1)$$

۱, ۲

$$\frac{\text{m}^3}{\text{kg}} \cdot \frac{\text{N}}{\text{m}^2} = \frac{\text{J}}{\text{kg}}$$

$$\Delta G = m \times \Delta g$$

$$\Delta g = v dp = \frac{RT}{P} dp = RT d \ln P$$

$$\Delta g = RT d \ln P$$

$$\Delta g = RT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

$$\frac{\text{J}}{\text{mol K}} \cdot \text{K} = \frac{\text{J}}{\text{mol}} = \frac{\text{J}}{\text{kg}}$$

۱, ۲

$$dg = \frac{ZRT}{P} dp$$

$$dg = ZRT d \ln P$$

$$dg = RT d \ln f$$

این گازها همیشه کسرهای مشابهی دارند و اگر به هم آمیخته باشند با هم می آمیزند و به هم می آمیزند (از قانون گیبس)

f: ضریب فعالیت: از جنس فشار است. به نسبت رتق واعدت بر اید و در آن در این ΔG کارهای ΔG

بر جای فشار قرار میگیرد تا ΔG کارهای را قوی تر کند.

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

کارهای ΔG

$$\phi = \frac{f}{P}$$

ضریب فعالیت واقعی

آنها ضریب فعالیت

ضریب فعالیت واقعی

در فشار صاف و بی نهایت کارهای را در آن از خود نشان می دهد $\lim_{P \rightarrow 0} \phi = 1$

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

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

$$P(V-b) = RT$$

فشار ϕ را به نسبت ϕ قرار می دهیم

1) $e^{bP/RT}$

$$PV - Pb = RT \xrightarrow{\div RT}$$

2) $e^{-bP/RT}$

$$\frac{PV}{RT} = z = 1 + \frac{Pb}{RT}$$

3) $e^{bP/RT}$

1) e^{bP}

$$\phi = \exp \left(\int_0^P \left(\frac{1 + \frac{Pb}{RT}}{P} \right) dP \right) = \frac{b}{RT} (P) =$$

$$\phi = \exp \left(\frac{Pb}{RT} \right)$$

میزان حل در فشار بالا کمترین درستی است؟ به چه شرطی انتقال نسبی از گاز به مایع در صورتی باشد که کمترین درستی خطا هو بود.

① $\lim_{P \rightarrow 0} \phi = 1$ ② $\lim_{P \rightarrow \infty} \phi = \infty$ ③ به عبارتی e

تساوی گاز به مایع در فشار بالا و در پیروی از قانون گاز ایده‌آل در صورتی است که $f = ?$ آردید:

1) $P e^{\frac{B'P}{RT}}$

2) $e^{\frac{B'P}{RT}}$

③ $P e^{B'P}$

4) $P e^{-\frac{B'P}{RT}}$

داده شده که در حدش فشار است که کمترین درستی باشد.

2 به عبارتی $B'P$ به عبارتی

$f = P + \alpha P^2$

$z = ?$

تساوی سال 85 مذکور است؟

تساوی گاز به مایع در فشار بالا و در پیروی از قانون گاز ایده‌آل در صورتی است که z برابر است با:

$\frac{f}{P} = 1 + \alpha P = \phi$

$\ln \phi = \int_0^P \frac{z-1}{P} dP \rightarrow \ln(1 + \alpha P) = \int_0^P \frac{z-1}{P} dP$

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

$$f = a + bP + cP^2, \quad z = ?$$

مثال 29 (تشریحی)

$$\frac{f}{P} = \frac{a}{P} + b + cP$$

$$\ln\left(\frac{a}{P} + b + cP\right) = \int_0^P \left(\frac{z+1}{P}\right) dP$$

$$\frac{-\frac{a}{P^2} + c}{\frac{a}{P} + b + cP} = \frac{z-1}{P}$$

$$\frac{-\frac{a}{P} + cP}{a + bP + cP^2} = \frac{z-1}{P} \rightarrow z = \frac{-\frac{a}{P} + cP}{a + bP + cP^2} + 1$$

$$z = \frac{bP + 2cP^2}{a + bP + cP^2}$$

میان روابط فشار و دما

$$dg = \int_{P^{sat}}^P v dP = \int_{\ln f^{sat}}^{\ln f} RT d \ln f$$

$v = cte$

میان روابط

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

$$f = f^{sat} \exp\left(\frac{v(P - P^{sat})}{RT}\right) = 1$$

فرضه یونسین

مثال: در دمای 30°C، فشار اشباع آب 4.1 kPa است. در دمای 30°C، فشار اشباع آب 0.041 MPa است.

$$f = f^{sat} \exp\left(\frac{v(P - P^{sat})}{RT}\right) = f^{sat} \exp\left(\frac{0.001 \frac{m^3}{kg} (101300 - 41000) \frac{N}{m^2}}{8314 \frac{J}{kmol \cdot K} \cdot 303K}\right)$$

$$f = f^{sat} \exp\left(\frac{18 \frac{kg}{kmol} \cdot 181 \frac{kg}{kmol}}{181 \frac{kg}{kmol}}\right)$$

$$f \approx f^{sat}$$

$$f = P^{sat}$$

در این حالت، خندان

مثال: هندسی شش (84) - صفت نظریه ضریب بوشینگ - فیوالتی تقریبی آب با توجه به مقدار فشار

bar 2 و در 100 را حساب کنید

1 bar 4 3 bar 2 4 bar 1

$$f = f^{sat} = P^{sat} = 1 \text{ bar}$$

آب در 100 و فشار اتمسفری جوشد.

مثال: محاسبه کار در سیستم های جریان دانه (توربین - کمپرسور - پمپ)



در حالت ایزوترمال در پشت نیز برای سیال واقع

$$Q + h_i = h_e + w + u_2 - u_1$$

steady state

$$w = h_i - h_e + T(e s_e - s_i) \quad (T_i = T_e)$$

Isothermal

$$w = h_i - h_e + T_e s_e - T_i s_i$$

$$w = \underbrace{(h_i - T_i s_i)}_{g_i} - \underbrace{(h_e - T_e s_e)}_{g_e}$$

$$w = g_i - g_e = RT \ln \frac{f_i}{f_e} = RT \ln \frac{\phi_i P_i}{\phi_e P_e}$$

$$\phi = \frac{f}{P}$$

سوال کنکور: مسپورن دایم در دما 120°C گاز ایترا C_2H_2 و متان CH_4 در یک مخزن متجانس در دما 120°C قرار دارند. ضرایب متجانس بودن در دما 120°C و ضریب دایم بودن در دما 120°C را در نظر بگیرید.

محلول ها:

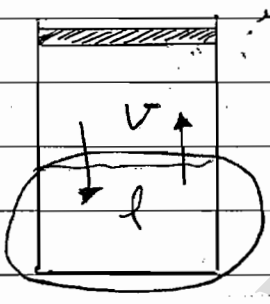
$$du = \delta Q - \delta W$$

$$du = Tds - PdV$$

$$dg = v dp - s dT$$

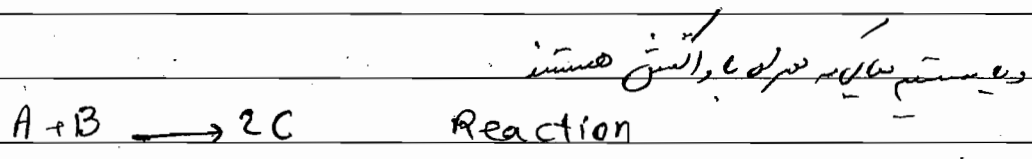
برای سیستم باز که با تغییر دما و حجم در دما 120°C قرار دارد (محلول ها) فازهای متجانس در دما 120°C قرار دارند.

این حالت یک سیستم باز است که در دما 120°C قرار دارد و در دما 120°C قرار دارد.



در دما 120°C قرار دارد و در دما 120°C قرار دارد.

سیستم باز است که در دما 120°C قرار دارد.



تعداد مول A ، B و C در دما 120°C قرار دارد.

در دما 120°C قرار دارد و در دما 120°C قرار دارد.

در دما 120°C قرار دارد و در دما 120°C قرار دارد.

$$du = Tds - PdV$$

در سیستم بسته

$$d(nu) = Td(ns) - Pd(nv) + \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial(nu)}{\partial n_i} \right) dn_i$$

در سیستم باز
ns, nv, nj ≠ i

$$dh = Tds + vdp$$

در سیستم بسته

$$d(nh) = Td(ns) + (nv)dp + \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial(nh)}{\partial n_i} \right) dn_i$$

در سیستم باز
ns, p, nj ≠ i

$$d(ng) = (nv)dp - (ns)dT + \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial(ng)}{\partial n_i} \right) dn_i$$

در سیستم باز
p, T, nj ≠ i

$$\left(\frac{\partial(nu)}{\partial n_i} \right)_{ns, nv, nj \neq i} = \left(\frac{\partial(nh)}{\partial n_i} \right)_{ns, p, nj \neq i} = \left(\frac{\partial(ng)}{\partial n_i} \right)_{p, T, nj \neq i}$$

تقریباً همیشه

کدامیک از تقریب‌ها می‌تواند برای تقریب‌های بیشتر استفاده شود؟

$$\left(\frac{\partial(nu)}{\partial n_i} \right)$$

برای هر چه دقت‌تر این می‌باشد

ولی شایسته تفاوتی می‌باشد که در این حالت باید در نظر گرفت.

محاسبه خواص طولی فرنی:

$M =$ مقدار خاصیت M برای مقدار یک مول از محلول

$M_i =$ مقدار خاصیت M برای یک جزء از حالت خالص

$\bar{M}_i =$ M و متبل از مقدار خاصیت M برای یک جزء مول از محلول

مثال عددی در دوره مهندسی 77 می باشد.

خاصیت یاریت را برای لغت *extensive* آنکه در آن به هم می باشد را به قول می باشد.

تعریف من کنیم.

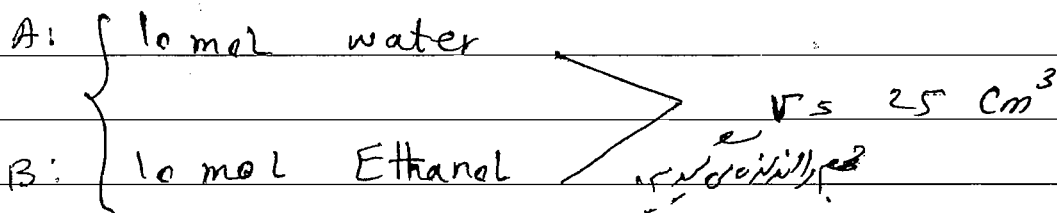
$$\bar{M}_i = \left(\frac{\partial (nm)}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}}$$

رابطه اول در محلول ها $nm = \sum n_i \bar{M}_i$ ، $M = \sum x_i \bar{M}_i$

مقدار خاصیت m برای یک مول از محلول صاف است با مقدار مول فرنی برای خواص یاریت.

سوال کنکور اندسی شیمی: حجم مولی فرنی آب با یک مول از 50 آب - آنزول با اندازه گیری

تغییر حجم من از اختلاف می سیم کنیم. این کار را چگونه انجام می دهیم؟



در شرایطی که خواص آن را اندازه گیری کنیم به آنرا وقت می زنیم

شرایط $T, P, n_B = \text{cte}$ ، مقدار اولی ها را در B

به جدول متداول آب اضافه کنیم: در هر ۰.۰۰۵ لیتر به صفت غنی می کند.

$$\Delta n_A \approx 0.1$$

$$v \approx 25, 11 \text{ cm}^3 \quad \leftarrow \quad v \approx ? \quad \text{مورد حجم نسبت به آب در هر لیتر}$$

$$v_A \approx \left[\frac{\partial(nv)}{\partial n_A} \right]_{T, P, n_B} = \frac{0.11}{0.1} \approx 1.1 \quad \text{cm}^3 / \text{mol}$$

با به خواص با اشتغال: خواص با اشتغال در حالت فرمولی سبب دارد این علت $\rightarrow \Delta n$ است.

$$\begin{cases} \bar{M}_1 \approx M + (1 - x_1) \left(\frac{\partial M}{\partial n_1} \right)_{T, P, x_2} \\ \bar{M}_2 \approx M - x_1 \left(\frac{\partial M}{\partial n_1} \right)_{T, P, x_2} \end{cases}$$

مثال) آنتالپی سبب $H = 2x_1 + 3x_2^2$ می باشد (H) (مورد آب)

$$H_1 = ?$$

$$H = 2x_1 + 3(1 - x_1)^2$$

$$H = 2x_1 + 3(1 + x_1^2 + 2x_1)$$

$$H = 2x_1 + 3 + 3x_1^2 + 6x_1$$

$$H = 3x_1^2 - 4x_1 + 3$$

$$H(x_1 = 1) = 3 - 4 + 3 = 2$$

$$\bar{H}_1 \approx \underbrace{(3x_1^2 - 4x_1 + 3)}_H + (1 - x_1) (6x_1 - 4)$$

H

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

$$\bar{H}_1 = 3n_1^2 - 4n_1 + 3 + 6n_1 - 4 - 6n_1^2 + 4n_1$$

$$\bar{H}_1 = -3n_1^2 + 6n_1 - 1$$

$$(\bar{H}_1)_{(n_1=1)} = -3 + 6 - 1 = 2$$

$$\boxed{H_1 = 2}$$

$$(\bar{H}_1)_{(n_1=1)} = H_1 = 2$$

$$1) 6n_1 + 3n_1^2 + 1$$

$$3) 6n_1 - 3n_1^2 - 1$$

$$2) 6n_1 + n_1^2 + 3$$

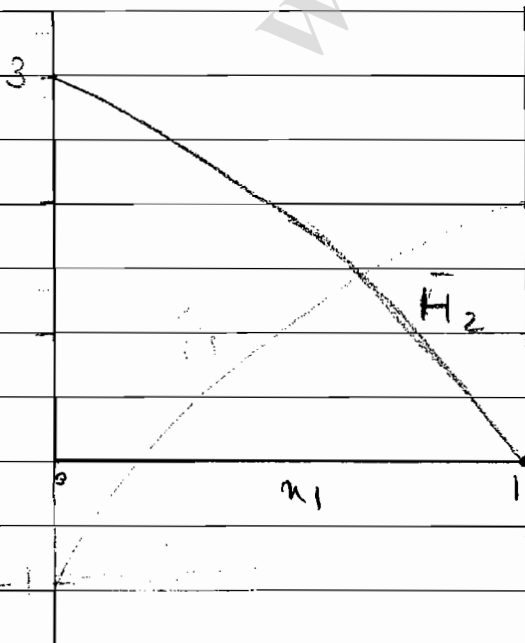
$$4) 6n_1 - n_1^2 + 5$$

آنتالپی بار خالص برابر است با آنتالپی بار شیبگاه ۱

آنتالپی بار خالص با آنتالپی بار شیب برابر است.

$$\bar{H}_2 = ? \quad 3n_1^2 - 4n_1 + 3 - n_1(6n_1 - 4)$$

$$\bar{H}_2 = -3n_1^2 + 3$$



$$\frac{\partial \bar{H}_1}{\partial n_1} = 6 - 6n_1 = 6(1 - n_1) = 6n_2$$

$$\frac{\partial \bar{H}_2}{\partial n_1} = -6n_1$$

$$\frac{\left(\frac{\partial \bar{H}_1}{\partial n_1}\right)}{\left(\frac{\partial \bar{H}_2}{\partial n_1}\right)} = -\frac{\lambda_2}{\lambda_1}$$

$$n_1 d\bar{H}_1 + n_2 d\bar{H}_2 = 0$$

این رابطه می تواند در دست راست

Gibbs - Duheme در صورتی که در دست راست باقی بماند

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

از رابطه Gibbs Duheme می توانیم به از فشارها و دما در دست راست

فصلت و دما را در دست راست

$$\bar{h}_1 = 2n_1 + 5 \quad \bar{h}_2 = ? \quad \text{مثال}$$

$$n_1 d\bar{h}_1 + n_2 d\bar{h}_2 = 0 \quad n_1 + n_2 = 1$$

$$n_1 2dn_1 + n_2 d\bar{h}_2 = 0 \quad dn_1 + dn_2 = 0$$

$$d\bar{h}_2 = \frac{-2n_1 dn_1}{n_2} = \frac{2(1-n_2)dn_2}{n_2}$$

$$\bar{h}_2 = 2 \ln n_2 - 2n_2 + C$$

$$\sum n_i d\bar{M}_i - \sum n_i \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right) dT - \sum n_i \left(\frac{\partial M}{\partial P} \right) dP = 0$$

Gibbs - Duheme در صورتی که در دست راست

تغییرات بزرگتر: در یک محلول دیفیژن اثری گسیل مولی فرنی ماده ابرایط

$$\bar{g}_1 = g_1^0 + RT \ln x_1$$

از آنجا که \bar{g}_2 ثابت است:

$$\bar{g}_1 = g_1^0 + RT \ln x_1 \rightarrow (x_1 = 1) \rightarrow \bar{g}_1 = g_1^0$$

اثری گسیل مولی ابرایط، اثری است که در آن استندارد مولی ثابت می باشد.

$$n_1 d\bar{g}_1 + n_2 d\bar{g}_2 = 0$$

$$x_1 \left[0 + RT \frac{dn_1}{n_1} \right] + n_2 d\bar{g}_2 = 0$$

$$d\bar{g}_2 = \frac{-RT dn_1}{n_2} = \frac{RT dn_2}{n_2} \Rightarrow \bar{g}_2 = RT \ln n_2 + C$$

$$(n_2 = 1) \rightarrow \bar{g}_2 = g_2^0 \rightarrow C = g_2^0$$

$$\boxed{\bar{g}_2 = g_2^0 + RT \ln n_2}$$

مثال: اگر M دانسته مولی یک مخلوط باشد، رابطه دانسته مولی فرنی (بیشتر) سازنده در مخلوط

حجم مولی مخلوط (۷) حجم مولی فرنی سازنده (z_i) تواری که دانسته مولی سازنده

درست است؟

$$P = \frac{m}{V}$$

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

$$\left[\frac{\partial (\frac{n^2}{mV})}{\partial n_i} \right]_{T, P, n_j \neq i} = 2 \frac{n}{mV} - \left(\frac{\partial (\ln V)}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq i}$$

$$= \frac{2}{V} - \frac{\bar{V}_i}{V^2}$$

$$\bar{P}_i = \frac{2}{V} - \frac{\bar{V}_i}{V^2}$$

پرسش: فریب نیروی (2) را به کار ببریم است. در روش شمار آن را بنویسید

در عدد فریب نیروی این کار و فریب نیروی آن م را آن گفت: (این کار از رابطه درجه در بیان

$$z = 1 + B'P$$

1- نقطه فریب نیروی کار برای آن می باشد کرد.

2- نقطه فریب نیروی برای آن می باشد کرد.

3- هم فریب نیروی در هم فریب نیروی برای آن می باشد کرد.

$$z = 1 + B'P$$

4- نه فریب نیروی در نه فریب نیروی برای آن می باشد کرد.

$$\Phi = \exp(B'P) = \exp(z-1)$$

$$f = P \frac{\exp(z-1)}{z}$$

قانون لوشس - راندال : در محلول حلالیه آل در باشد

f_i ... f_i^{real} ... f_i^{ideal} ...

$f_i^{\text{real}} = f_i^{\text{ideal}}$... f_i^{ideal} ...

محلول ایده آل ... f_i^{ideal} ...

$f_i^{\text{real}} = f_i^{\text{ideal}}$...

f_i^{ideal} ...

$f_i^{\text{real}} = f_i^{\text{ideal}}$... f_i^{ideal} ...

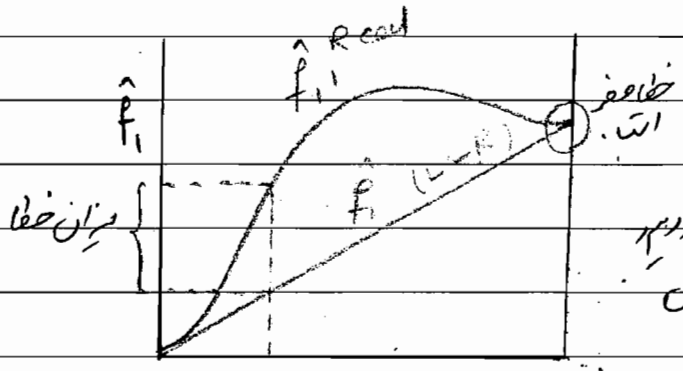
- $\gamma < 1$...
- $\gamma > 1$...
- $\gamma < 1$...

γ ... f_i^{ideal} ...

در یک محلول ایده آل ... f_i^{ideal} ...

تین آن برابر ... f_i^{ideal} ...

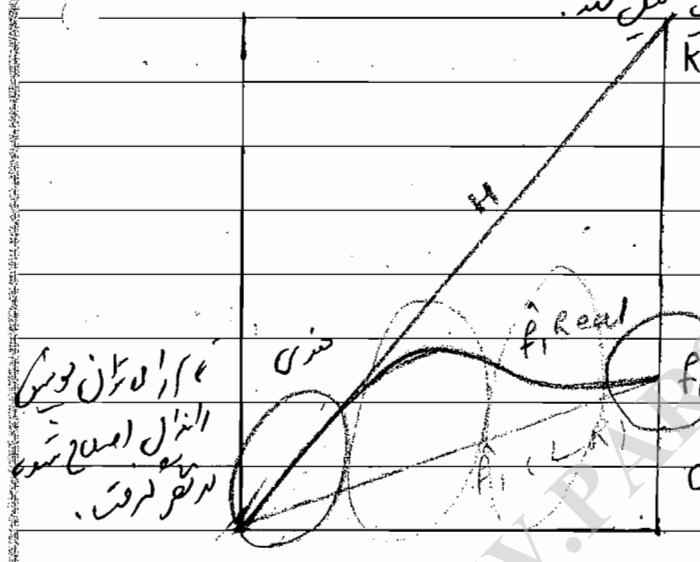
لوسون - زمانه ال خطی است.



آمر f_i را در حد محلول واقعی که آنرا می بینیم است و در حد محلول غیر واقعی که آنرا می بینیم است. راسته باشد.

در قانون - لوسون - زمانه ال برای n_1 که به نوبت می آید در محلول است و در آن محلول برای آن فرود

خطی باشد یا فراموشی آن کار در محلول به وقت می آید.



همه چیز در محلول است که در آن فرود می آید.

تیمبر است که برود

بر جایی که در محلول f_i^Real از خط f_i می آید.

استه است که در آن.

$$f_i = k_1 n_1$$

تیمبر است که برود

k_1 : به وقت در محلول است که در آن فرود می آید.

چون معادله در آن $n_1 > 0$ است. $k_1 = \lim_{n_1 \rightarrow 0} \frac{f_i}{n_1}$

k_1 و M در آن است.

لازم است که در آن برای محاسبه فرود در محلول است که در آن فرود می آید.

فرود می آید که در محلول به وقت می آید.

قانون فضايت قانون ليمتس بر ليمتس

$$\hat{f}_1 = f_1, n_1, \delta_1$$

لوسين - زاننال امدوح تده

قانون فضايت قانون هنري و

$$\hat{f}_1 = K_1 n_1, \delta_1^*$$

قانون هنري امدوح تده

لوسين - زاننال : كلول غلبي بائنه
هنري : كلول غلبي بائنه

$$\lim_{n_1 \rightarrow 1} \delta_1 = 1$$

$$\lim_{n_1 \rightarrow 0} \delta_1^* = 1$$

$$\hat{f}_1 = a n_1 e^{b n_1^2 - c n_1}$$

مثال سوال نكو (سال 81) تديد محلول و هنري

والجواب هو ان ثابت هنري فرجه و تيرماتيه خالصه و ان ثابت اوليه

$$K_1 = \lim_{n_1 \rightarrow 0} \frac{\hat{f}_1}{n_1} = \lim_{n_1 \rightarrow 0} \frac{a n_1 e^{b n_1^2 - c n_1}}{n_1} = a e^b$$

$$\hat{f}_1(n_1=1) = f_1 = a \times 1 \times e^{b \times 1 - c} = a e^{-c}$$

$$\boxed{f_1 = a e^{-c}}$$

مثال سوال نكو (هنري سيو 90) تديد محلول و هنري فضايتيه كلول با ايم

$$\ln f = 0.25 n_1 + 0.75 n_2 + 0.75 n_1 n_2$$

داره و تيرماتيه ثابت هنري فرجه و ايمتس بر ليمتس كلول با ايم

$$K_1 = \lim_{n_1 \rightarrow 0} \frac{\hat{f}_1}{n_1}$$

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

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

برای میزگانه در گسالت

$$\ln f = \sum n_i \ln \frac{f_i}{m_i}$$

در این معادله در حد اول میزگانه

$$\sum n_i d\bar{m}_i = 0$$

Gibbs-Duhem

$$\sum n_i d \ln \frac{f_i}{m_i} = 0$$

$$d \ln \frac{f_i}{m_i} = d \ln f_i - d \ln m_i$$

$$n_1 + n_2 + n_3 = 1$$

$$dn_1 + dn_2 + dn_3 = 0$$

$$n_1 d \ln n_1 + n_2 d \ln n_2 + n_3 d \ln n_3$$

$$\frac{n_1}{n_1} dn_1 + \frac{n_2}{n_2} dn_2 + \frac{n_3}{n_3} dn_3 = 0$$

معادله 83 جزء در حد اول میزگانه

معادله 83 جزء در حد اول میزگانه

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

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

$$\ln \frac{f_i}{n_i} - \ln P = \ln \frac{f_i}{P n_i} = \ln \hat{\phi}_i \quad \text{قانون رستون}$$

$$\ln \hat{\phi}_i = \left(\frac{\partial \ln f}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq i}$$

$$\begin{cases} \ln \phi = \sum n_i \ln \hat{\phi}_i \\ \sum n_i d \ln \hat{\phi}_i = 0 \end{cases} \quad \text{Gibbs-Duhem}$$

$$\ln f = 0.25 n_1 + 0.75 n_2 + 0.75 n_1 x_2$$

\downarrow \downarrow
 $(1-n_1)$ $(1-x_1)$

تغییر در $\ln f$ در صورت تغییر n_1 را می‌توانیم به این صورت بنویسیم:

$$\bar{M}_1 = M + (1-n_1) \left(\frac{\partial M}{\partial n_1} \right)_{T, P, x_2}$$

$$\ln \frac{f_1}{n_1} = \ln f + (1-n_1) \left(\frac{\partial \ln f}{\partial n_1} \right)_{T, P, x_2}$$

$$\ln \frac{f_1}{n_1} = (0.25 n_1 + 0.75 n_2 + 0.75 n_1 x_2) + (1-n_1) (0.25 - 0.75 + 0.75 - 1.5 x_1)$$

$$K_1 = \lim_{n_1 \rightarrow 0} \frac{f_1}{n_1} = \lim_{n_1 \rightarrow 0} e^{(0.25 n_1 + 0.75 n_2 + 0.75 n_1 n_2) + (1-n_2)(0.25 - 1.5 n_1)}$$

$$= e^{(0.75) + (0.25)} = e^1 = e$$

مثال عددی (87)

$$\begin{cases} f_1 = n_1 \exp(0.25 + 0.75 n_2^2) \\ f_2 = n_2 \exp(0.5 + 0.75 n_1^2) \end{cases}$$

رابطه مدل رفتاری

رابطه مدل رفتاری عددی است

$$\frac{f_1}{n_1} = \exp(0.25 + 0.75 n_2^2)$$

$$\ln \frac{f_1}{n_1} = 0.25 + 0.75 n_2^2 \quad \checkmark$$

$$\frac{f_2}{n_2} = \exp(0.5 + 0.75 n_1^2)$$

$$\ln \frac{f_2}{n_2} = 0.5 + 0.75 n_1^2 \quad \checkmark$$

$$\ln f = n_1 \ln \frac{f_1}{n_1} + n_2 \ln \frac{f_2}{n_2}$$

$$\ln f = n_1 (0.25 + 0.75 n_2^2) + n_2 (0.5 + 0.75 n_1^2)$$

$$\ln f = 0.25 n_1 + 0.75 n_1 n_2^2 + 0.5 n_2 + 0.75 n_1^2 n_2$$

$$\ln f = 0.25 n_1 + 0.5 n_2 + 0.75 n_1 n_2 \quad (n_2 = n_1)$$

$$\ln f = 0.25 n_1 + 0.5 n_2 + 0.75 n_1 n_2$$

تغییر خواص ترمودینامیکی در اثر اختلاط: مقادیر M را با فرآیند حاصل می‌کنیم

$$\Delta m_{\text{mixing}} = M - (n_1 M_1 + n_2 M_2 + \dots)$$

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

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

$$\Delta h_{\text{mixing}} = \sum n_i (\bar{h}_i - h_i)$$

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

$$\Delta g_{\text{mixing}} = \sum n_i (\bar{g}_i - g_i)$$

در این فرمول‌ها $\bar{S}_i, \bar{h}_i, \bar{V}_i, \bar{g}_i$ و S_i, h_i, V_i, g_i مقادیر استاندارد هستند.

در این فرمول‌ها $\bar{S}_i, \bar{h}_i, \bar{V}_i, \bar{g}_i$ و S_i, h_i, V_i, g_i مقادیر واقعی هستند.

$$\Delta g_{\text{mixing}} = \sum n_i (\bar{g}_i - g_i)$$

$$dg = v dp - s dT + \sum \bar{g}_i dn_i$$

در این فرمول‌ها \bar{g}_i و g_i مقادیر واقعی هستند. در این فرمول‌ها \bar{g}_i و g_i مقادیر استاندارد هستند.

$$\Delta V_{\text{mixing}} = \sum n_i (\bar{V}_i - V_i) = \sum n_i \left(\frac{\partial (\bar{g}_i - g_i)}{\partial p} \right)_{T, n_i} = \sum n_i \left(\frac{\partial (\bar{g}_i - g_i)}{\partial p} \right)_{T, n_i} - \sum n_i \left(\frac{\partial (g_i - g_i)}{\partial p} \right)_{T, n_i}$$

$$\Delta h_{\text{mixing}} = \sum n_i (\bar{h}_i - h_i) = - \sum T^2 n_i \left(\frac{\partial (\bar{g}_i - g_i) / T}{\partial T} \right)_{P, n_i}$$

$$\Delta S_{mixing} = \sum n_i (\bar{S}_i - S_i) = - \sum n_i \left(\frac{\partial(\bar{g}_i - g_i)}{\partial T} \right)_{P, x_i}$$

$$\left(\frac{\partial \left(\frac{g}{RT} \right)}{\partial T} \right)_{P, x} = \frac{-h}{RT^2}$$

Gibbs-Helmholtz

انرژی گیبس - هلمهولتز

$$\left(\frac{\partial \left(\frac{g}{RT} \right)}{\partial T} \right)_{P, x} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial g}{\partial T} \right)_{P, x} - \frac{1}{T^2} (g) =$$

$$-\frac{1}{T^2} \left[g - T \left(\frac{\partial g}{\partial T} \right)_{P, x} \right] = \frac{-h}{T^2}$$

$$h = TS - T \left(\frac{\partial g}{\partial T} \right)_{P, x}$$

گیبس انرژی: $\frac{g}{RT}$

$$\bar{g}_i - g_i = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{f_i} \quad \frac{\hat{f}_i}{f_i} = \hat{a}_i \quad \text{activity}$$

$$n_i \ln \frac{\hat{f}_i}{f_i} = n_i \ln \hat{a}_i$$

فشار نسبی جزئی در محلول
فشار جزئی اقل

(رطوبت، غلظت) نسبت δ

\hat{a}_i جمع دو نسبت غلظت را می‌دهد

$$\hat{a}_i = n_i$$

نسبت محلول را می‌توان نسبت صرفاً در محلول برآورد کرد، زیرا معمولاً آن ماده

مثال (شکل) در یک محلول در دمای ثابت و فشار ثابت 0.55 است. غلظت نمکها برابر است و در آن محلول است؟

ایستاد

$$n_2 = 0.45 \quad q_2 = 0.45 \quad q_2 = n_2 = 0.45$$

* * *

$$\bar{g}_i - g_i = RT \ln x_i$$

در یک محلول ایستاد

① $\Delta V_{mixing} = 0$

② $\Delta H_{mixing} = 0$

③ $\Delta S_{mixing} = -R \sum n_i \ln x_i$

④ $\Delta G_{mixing} = RT \sum n_i \ln x_i$

⑤ $\Delta U_{mixing} = 0$

⑥ $\Delta C_{mixing} = 0$

⑦ $\Delta C_p_{mixing} = 0$

⑧ $x_i < 1 \rightarrow \ln x_i < 0, \Delta S_{mixing} > 0$
 حرارت

افتتاحی در آن یک فرآیند است و در آن فرآیند انرژی حرارتی.

⑨ $x_i < 1 \rightarrow \ln x_i < 0, \Delta G_{mixing} < 0$

افتتاحی در آن آب و اسید. در آن فرآیند با کاهش انرژی است.

$$(10) \quad \frac{\Delta S_{mixing}}{R} = n_1 \ln n_1 + (1-n_1) \ln(1-n_1)$$

سوال کنده مندرجہ ذیل ہے، n_1 خالص ہے، n_2 خالص ہے، n_3 خالص ہے، n_4 خالص ہے، n_5 خالص ہے

$$\frac{\partial (\Delta S_{mixing})}{\partial n_1} = 0 \quad n_1 = n_2 = n_3 = n_4 = n_5$$

$$\Delta S_{mixing} = n \ln n$$

در کول 3 فرم ہے، ΔS_{mixing} (جن کا ریس انفریکشن n_1 و $n_2 = n_3 = n_4 = n_5 = \frac{1}{3}$)

$$n_1 = n_2 = n_3 = n_4 = n_5 = \frac{1}{4} \quad \text{برای کول 4، فرم 4}$$

(11) در کول کمال نظری ΔS_{mixing} زمان مطلق است کہ فرم کول 4 ہے

بهم برابر ماری کتہ باشد

$$(12) \quad \left. \begin{array}{l} \frac{\Delta G_{mixing}}{RT} = - \sum n_i \ln n_i \\ \frac{\Delta S_{mixing}}{R} = - \sum n_i \ln n_i \end{array} \right\}$$

$$\Delta G_{mixing} + T \Delta S_{mixing} = 0$$

سوال کنده در دما $25^\circ C$ ΔS_{mixing} - ΔG_{mixing} نسبتاً

در محلول واقعی باشد $\Delta C_{p, \text{mining}}$, $\Delta C_{p, \text{mining}}$, ΔH_{mining} , ΔU_{mining} , ΔV_{mining}

نوع تراز خنثی است و برآیند مثبت یا منفی باشد. مستقر به انحلال مثبت یا منفی در آن.

برای لغتلاک در معادله بازگشت نامشروع است، افزایش آن در هر شرایط است. ΔS_{mining}

$$g_i - g_i^0 = RT \ln a_i$$

برای محلول واقعی

$$\frac{\Delta G_{\text{mining}}}{RT} = \sum n_i \ln a_i$$

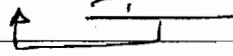
آب راستین هم محلول واقعی است. در نقطه خنثی است. $\Delta G_{\text{mining}} = 0$ است.

$a_i = 1$

$$|a_i = \gamma_i n_i$$

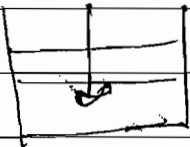
فعالیت هر جز در محلول کوئسی است.

آب را $a_i = 1$ باشد، منجمد. عدم اقتراح نزدیک شدن آن اگر حالت حل شدن آب در روغن



فعالیت یک جز در محلول

مثل آب در روغن؟ در آن قرار می‌گیرد فعالیت خنثی است.



تدریجاً هم وزن با هم حل می‌شوند.

خواص مازلان فرونی

$$M^E = M^{Real} - M^{ideal}$$

مقدار ثابت M با اجزای مخلوط

$$M^E = M^{Real} - (x_1 M_1 + x_2 M_2 + \dots) - (M^{ideal} - (x_1 M_1 + x_2 M_2 + \dots))$$

$$M^E = \Delta m_{mixing}^{Real} - \Delta M_{mixing}^{ideal}$$

excess برابر Δm_{mixing} است!

دستور کشور برای تبدیل کردن اینها را می توانیم از

ideal $\Delta v_{mixing} = 0$

M: آنهایی که انرژی داخلی، Cp، Cv، و V دارند

$$\Delta h_{mixing} = \Delta Cp_{mixing} = \Delta Cv_{mixing} = 0$$

مقدار خاصیت فرنی نسبت است

$$g^E = \Delta g_{mixing}^{Real} - \Delta g_{mixing}^{ideal} \div RT$$

$$\frac{g^E}{RT} = \frac{\Delta g_{mixing}^{Real}}{RT} - \frac{\Delta g_{mixing}^{ideal}}{RT}$$

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

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

$$f_i^L = f_i^V$$

این خاصیت است چون در فرمول تبدیل در نظر بگیریم

$$f_i n_i \gamma_i = 0$$

این که در این فرمول اهمیت دارد

در حالت معین برای محاسبه $\ln \gamma_i$ از طریق معادله زیر استفاده می‌کنیم

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

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

اگر فرض کنیم M داشته باشیم M در دست داریم و می‌توانیم این را فرمول تبدیل کنیم

$$M = \sum n_i A_i$$

یعنی A_i یعنی \bar{M}_i

$$\frac{g^E}{RT} \text{ در دست داریم} \quad \ln \gamma_i \leftarrow \bar{M}_i$$

$\ln \gamma_i$ خاصیت برگشتناپذیر است $\frac{g^E}{RT}$ می‌باشد

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

اگر داریم $\frac{g^E}{RT}$ داشته باشیم می‌توانیم $\ln \gamma_i$ را بدست آوریم

$$\frac{g^E}{RT n_1 n_2} = A + B (n_1 - n_2) + C (n_1 - n_2)^2 + \dots$$

یعنی داریم که n_1 و n_2 در دست داریم

(یعنی در دست داریم)

در دو حالت می‌توان این معادله را حل کرد

۱- اگر این شکل داشته باشیم $\frac{g^E}{RT n_1 n_2}$ می‌توانیم آن را حل کنیم

$$\frac{g^E}{RT n_1 n_2} = A + B (n_1 - n_2)$$

فقط (n_1, n_2)

2. معادله را بنویسید و برداشت این معادله چیست؟ نام آنست. اندکند و معادله های 1 و 2 نیز باید حل کنید و نشان دهید که فریب B از چنان صورت گرفته است.

رنگین - بولون (هزاران - هپان)

$$\frac{g^E}{RT n_1 n_2} = A$$

$$\frac{g^E}{RT} = A n_1 n_2$$

معادله فاروس (دیالکتیکی)

اندکند و معادله های معادله 1 و 2 هم نزدیک است. این از فریب B می توان صورت گرفته کرد.

$$\frac{g^E}{RT} = \beta n_1 n_2 \quad \text{حفظ شود}$$

$$\delta_1 = e^{\beta n_2^2}$$

$$\delta_2 = \exp(\beta n_1^2)$$

شکل 1

(4)

چون که معادله معادله است.

فریب حالتی کامل نوشته اندال

$$\left. \begin{array}{l} n_1 \rightarrow 0 \\ n_2 \rightarrow 0 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \delta_1^\infty = e^\beta = \exp(\beta) \\ \delta_2^\infty = \exp(\beta) \end{array}$$

در معادله 1 در فریب 1 حل شده است.

در معادله 2 در فریب 2 حل شده است.

سوال کنگورا اگر $\frac{g^E}{RT} = \beta n_1 n_2$ باشد فریب فعالیت را در فریب 1 و 2 حل کنید.

پتان است.

$$K_1 = \lim_{n_1 \rightarrow 0} \frac{f_1}{n_1} = \lim_{n_1 \rightarrow 0} \frac{f_1 / \exp(\beta n_2^2)}{n_1} = f_1 e^\beta$$

$$\left\{ \begin{array}{l} K_1 = f_1 e^\beta \quad \checkmark \\ K_2 = f_2 e^\beta \quad \checkmark \end{array} \right.$$

مرداسم فریب فعالیت قانون هندی را به دست آوریم

$$\begin{cases} \hat{f}_1 = k_1 n_1 \delta_1^* \\ \hat{f}_1 = f_1 n_1 \delta_1 \end{cases}$$

درستی، انزال امواج شده

$$k_1 n_1 \delta_1^* = f_1 n_1 \delta_1$$

$$f_1 e^{\beta} \delta_1^* = f_1 e^{\beta n_2^2}$$

سوال کنکور

چون تدریس من

$$\begin{cases} \delta_1^* = e^{np(\beta(n_2^2-1))} \\ \delta_2^* = e^{np(\beta(n_1^2-1))} \end{cases}$$

مثال اگر عدد محصل در فریب

$$\frac{gE}{RT} = n_1(1+n_2)$$

گندگی شیب 82

$$\frac{gE}{RT} = n_1(1+n_2)$$

$$n_1 \ln \delta_1 + n_2 \ln \delta_2 = n_1(1+n_2)$$

$$\begin{cases} n_1 \rightarrow 0 & \delta_1 = \delta_1^\infty \\ n_2 \rightarrow 1 & \delta_2 = 1 \end{cases} \quad n_1 \ln \delta_1 + n_2 \ln(1) = n_1(1+n_2)$$

$$\ln \delta_1^\infty = 1 + n_2$$

$$\boxed{\delta_1^\infty = e^2}$$

$$\frac{gE}{RT} = n_1 n_2 (400 n_2 + 200 n_1)$$

سوال نمبر: 86

$$n_1 \ln \gamma_1 + n_2 \ln \gamma_2 = n_1 n_2 (400 n_2 + 200 n_1)$$

$$\begin{cases} n_1 \rightarrow 0 & \gamma_1 = \gamma_1^\infty \\ n_2 \rightarrow 1 & \gamma_2 = 1 \end{cases}$$

$$n_1 \ln \gamma_1 + n_2 \ln \gamma_2 = n_1 n_2 (400 n_2 + 200 n_1)$$

$$\ln \gamma_1^\infty = n_2 (400 n_2 + 200 n_1)$$

$$\ln \gamma_1^\infty \rightarrow 1 (400 + 0) = 400$$

$$\boxed{\gamma_1^\infty = e^{400}}$$

مادل: کہ محدود غلظتوں پر، آتا ہے اور وہاں پر نظر کریں۔

فردی اجزاء کے کثرتوں n_1, n_2, n_3, \dots اور کثرتوں y_1, y_2, y_3, \dots کے

تعلق ان کے درمیان وضاحتاً ان کے لیے استعمال کیے جانے والے متعلقوں

V	n_1
L	n_2

$$dg_{T,p} = 0$$

$$\bar{g}_i^L = \bar{g}_i^V$$

تینوں کے لیے

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

$$\text{دو طرفہ} \quad \hat{f}_i^L = \hat{f}_i^V \quad \xrightarrow{\div \hat{f}_i^V}$$

$$\text{activity} \quad \hat{a}_i^L = \hat{a}_i^V$$

$$\begin{cases} \hat{f}_i^L = \hat{f}_i^V \\ \hat{f}_2^L = \hat{f}_2^V \end{cases}$$

مابین مخلوط در فرسایش

فرد در فرسایش برای بررسی تعادل و غیره در ... مابین تعادل: دقت سیستم بر تعادل در سید صغیر n_1, n_2, n_3

در y_1 و y_2 ... جدرین شود.

۱) تعادل فاز بنابر فاز جامع هر دو جهت Φ بیان کنیم:

$$\hat{\Phi}_i^V = \frac{\hat{f}_i^V}{y_i P}$$

$$\hat{\Phi}_i^L = \frac{\hat{f}_i^L}{n_i P}$$

$$\begin{cases} \hat{\Phi}_1^L n_1 = y_1 \hat{\Phi}_1^V \\ \hat{\Phi}_2^L n_2 = y_2 \hat{\Phi}_2^V \end{cases}$$

$$n_1 + n_2 = 1$$

$$y_1 + y_2 = 1$$

۲) در y_1 و y_2 در مجموع حل می شود.

معادله کسور Φ_1 و Φ_2 را در هر دو حالت کلرول رسمیت آورید: در فاز حالت، ضرایب بر دالت یا ...

رسمیت که به نشان دادن انحراف فاز جامع Φ اشاره کنیم. برای آنکه فاز جامع از لا انحراف

و کنته (فرسایش تعادل)

انحراف Φ از Φ

انحراف جامع Φ از فرسایش تعادل

روش ۱-۸ Φ این نشان دادن انرژی فیزیکی، انرژی است. این سوال نه Φ اشتباه نکنیم.

این برای نشان دادن انرژی فیزیکی، انرژی است. این سوال نه Φ اشتباه نکنیم.

در این حالت

$$\begin{cases} \hat{f}_1^L = \hat{f}_1^V \\ \hat{f}_2^L = \hat{f}_2^V \end{cases}$$

$$\begin{cases} f_1 x_1 \gamma_1 = y_1 \hat{\Phi}_1^V P & y_1 + y_2 = 1 \\ f_2 x_2 \gamma_2 = y_2 \hat{\Phi}_2^V P & x_1 + x_2 = 1 \end{cases}$$

این دو معادله را جمع می‌کنیم.

به این ترتیب $f_1 - f_2$ ، γ_1 ، γ_2 ، $\hat{\Phi}_1^V$ و $\hat{\Phi}_2^V$ را می‌توانیم پیدا کنیم.

این دو معادله را جمع می‌کنیم و به دست می‌آوریم $\gamma_1 + \gamma_2 = 1$.

Rault's Law

این نشان می‌دهد که در فشار 1 atm، این دو معادله تقریباً برقرار است.

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

این نشان می‌دهد که در فشار 1 atm، این دو معادله تقریباً برقرار است.

این حالت خاص می‌باشد.

2- تقریباً در تمام موارد، این دو معادله تقریباً برقرار است.

3- بهترین خط را از میان خطوط زیر پیدا کنید و آن را رسم کنید. این سوال در صورتی است که $\delta_1 = \delta_2 = 1$

$$\delta_1 = \delta_2 = 1$$

با عمل زیر پیدا کنید:

$$\begin{cases} P_1^{sat} & n_1 = y_1 P \\ P_2^{sat} & n_2 = y_2 P \end{cases} \begin{cases} n_1 + n_2 = 1 \\ y_1 + y_2 = 1 \end{cases}$$

در ادامه در این راه، فشارها را به هم اضافه می‌کنیم تا به یک معادله برای فشار کلی برسیم.

$$P = n_1 P_1^{sat} + n_2 P_2^{sat}$$

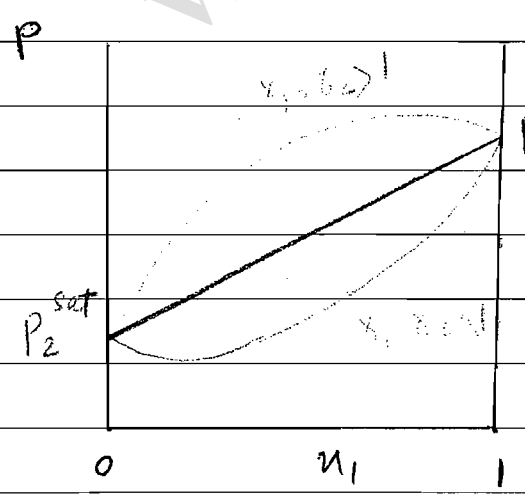
حقیقتاً در اینجا ما داریم یک خط را رسم می‌کنیم که از بین دو نقطه P_1^{sat} و P_2^{sat} می‌گذرد.

نارنگی در این خط نشان می‌دهد که این خط یک خط مستقیم است.

$$P = n_1 P_1^{sat} + (1 - n_1) P_2^{sat}$$

$$P = n_1 (P_1^{sat} - P_2^{sat}) + P_2^{sat}$$

این خط در صورتی رسم می‌شود که:



این خط را می‌توانیم به عنوان خط ایده‌آل در نظر بگیریم.

این خط را می‌توانیم به عنوان خط ایده‌آل در نظر بگیریم.

خط مستقیم

خط مستقیم

برای حساب کردن ترمینال 1 و 2 را در نظر بگیریم. وی بی-ا، و 2 را در نظر حساب و در نظر بگیریم.

$$\begin{cases} P_1^{sat} n_1 \gamma_1 = y_1 P & n_1 + n_2 = 1 \\ P_2^{sat} n_2 \gamma_2 = y_2 P & y_1 + y_2 = 1 \end{cases}$$

$$P = n_1 P_1^{sat} \gamma_1 + n_2 P_2^{sat} \gamma_2$$

$$\begin{cases} \gamma_1 > \gamma_2 & \text{تغییر مثبت} \\ \gamma_1 < \gamma_2 & \text{تغییر منفی} \end{cases}$$

آنها را با هم مقایسه کنید

در حالت اتقان نمی‌تواند:

$$\begin{cases} \gamma_1 = \exp(\beta n_2^2) \\ \gamma_2 = \exp(\beta n_1^2) \end{cases}$$

$$\frac{g_E}{RT} = 0.5 n_1 n_2$$

$$\frac{g_E}{RT} = -0.5 n_1 n_2$$

$$\gamma_1, \gamma_2 > 1$$

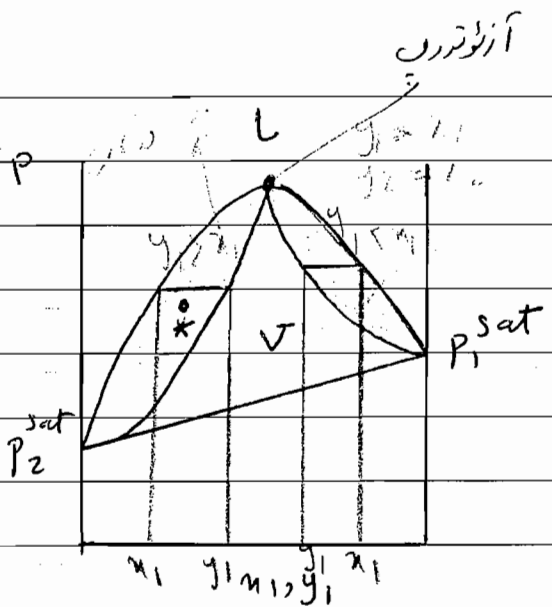
$$\gamma_1 = \exp(-0.5 n_2^2)$$

$$\gamma_1 = \frac{1}{\exp(0.5 n_2^2)}$$

$$\gamma_1 < \gamma_2 < 1$$

حرفه‌ها که عملی‌ترند هستند و می‌توانند یکی مثبت باشد و دیگری منفی.

صفحه 98 خورشید



$$P_1^{sat} > P_2^{sat}$$

خط عمود را رسم کنیم. کاره تره $y_1 > x_1$

$$\begin{cases} y_1 = x_1 \\ y_2 = x_2 \end{cases}$$

در نقطه آنرا آنقدر دور

خود را در نقطه ای که در فاز مایع باشد برآیند $x_1 > x_2$

اگر $x_1 > x_2$ باشد، آنقدر دور از نقطه مایع نباشیم، آنقدر دور از نقطه مایع نباشیم $x_1 > x_2$ \min \max \min \max

یک محلول داریم. آنقدر دور از نقطه مایع نباشیم، آنقدر دور از نقطه مایع نباشیم \min \max \min \max

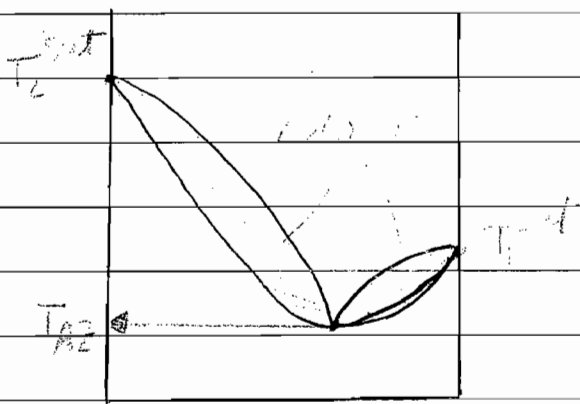
$$P_2^{sat} < P < P_{A2}$$

در نقطه مایع در نقطه مایع \min \max \min \max

در حالت مایع آنقدر دور از نقطه مایع نباشیم P_{A2} P_2^{sat} \min \max \min \max

$$T_{A2} < T < T_2^{sat}$$

آنقدر دور از نقطه مایع نباشیم T_2^{sat} \min \max \min \max



در حالت مایع آنقدر دور

حساب آزنوتوری: صفحه ۹۹ خوزه

M

$$\frac{\delta_1}{\delta_2} = \frac{P_2^{sat}}{P_1^{sat}}$$

فصل هم است سوال تکنولوژی است.

جزی حاصل کار را در دستقم آزنوتوری حساب کنید.

این ترغیب را کنیم بر آزنوتوری و در این عملیات است. P_1 و P_2 را برگیریم (صمیم)

مثال $\frac{e^{0.5 n_2^2}}{e^{0.5 n_1^2}} = 1/5$ $n_1 + n_2 = 1$

سین n_1, n_2 را بدست آوریم.

این n_1, n_2 به دست آمد این کار را آزنوتوری در آن

مثال ۱ در جدول بعضی از مواد ۱ و ۲ $\frac{g}{RT} = n_1 n_2$ است.

مثال ۲ $P_1^{sat} = 3 P_2^{sat}$ کار را در فشارهای مساوی است. جزی حاصل کار را در آن حساب کنید.

اگر؟ در دستقم آزنوتوری؟

$$\frac{\delta_1}{\delta_2} = \frac{P_2^{sat}}{P_1^{sat}}$$

این ترغیب را کنیم بر آزنوتوری در آن.

$$\frac{e^{n_2^2}}{e^{n_1^2}} = \frac{1}{3} \rightarrow e^{(n_2 - n_1)(n_2 + n_1)} = \frac{1}{3}$$

$$\begin{cases} (n_2 - n_1) = -\ln 3 = -1.1 \\ x_2 + x_1 = 1 \end{cases}$$

$$2n_2 = -0.1$$

مثال ۳ در جدول آزنوتوری در آن $n_2 = 0.05$

آثار α_{12} و α_{21} باشند پس نشانه آنرا در جدول درج

انتشار از فرآیند نسبی: بحث لغی در مورد حد نشانه آنرا در جدول درج

فرآیند نسبی دارد نسبت به ماده 2 طبق تعریف:

$$\alpha_{12} = \frac{(y_1/n_1)}{(y_2/n_2)} = \frac{K_1}{K_2}, \quad \alpha_{12} > 1 \text{ در ماده 1 نسبت به ماده 2 بزرگتر باشد}$$

$$\begin{array}{l} \text{آزوت درین} \\ \xrightarrow{y_1 = n_1} \\ y_2 = n_2 \end{array} \quad \begin{array}{l} K_1 = 1 \\ K_2 = 1 \end{array}$$

$$\alpha_{12} = 1$$

در فرآیند نسبی مواد او 2 را حساب کنیم

چون محدود است n_1 و n_2 و y_1 و y_2 هیچ کدام منفی نباشند پس α_{12} تابع نزولی باشد

$$\lim_{n_1 \rightarrow 0} \alpha_{12} = \alpha' \quad \text{① } \alpha' > \alpha'' \text{ آزوت درین بزرگتر}$$

$$\text{② } \alpha' < \alpha'' \text{ آزوت درین بزرگتر}$$

$$\lim_{n_1 \rightarrow 0} \alpha_{12} = \alpha''$$

$$\text{③ } \alpha' < \alpha'' \text{ کربن دی اکسید درین بزرگتر}$$

در هر دو صورت α_{12} و α_{21} نسبت به آنرا در جدول درج

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

$$\alpha_{12} = \frac{(y_1/n_1)}{(y_2/n_2)} = \frac{K_1}{K_2}$$

$$\alpha_{12} = \frac{\delta_1 P_1^{sat}}{\delta_2 P_2^{sat}}$$

$$\lim_{\substack{n_1 \rightarrow 0 \\ n_2 \rightarrow 1}} \alpha_{12} = \alpha' \quad \alpha' = \frac{\gamma_1^\infty P_1^{sat}}{1 \times P_2^{sat}}$$

$$\lim_{\substack{n_1 \rightarrow 1 \\ n_2 \rightarrow 0}} \alpha_{12} = \alpha'' \quad \alpha'' = \frac{P_1^{sat}}{\gamma_2^\infty P_2^{sat}}$$

فرض: آنزوتروپ دارد. γ_1^∞ و γ_2^∞ باشد، آنزوتروپ نیز نوع مازیم نشمارد.

min نقطه حدش، (انحراف مثبت)

از γ_1^∞ و γ_2^∞ (انحراف منفی) آنزوتروپ min بود مازیم نقطه حدش

مثال: مدیف محلول دبیفر فرایند غالب (افزای 1 و 2) با بلور (دانه) شود.

$$\ln \gamma_1 = \left(A + \frac{B n_1}{n_2} \right)^{-1} \quad A = 1$$

$$\ln \gamma_2 = \left(B + \frac{A n_2}{n_1} \right)^{-1} \quad B = 2$$

$$P_1^{sat} = 200 \text{ mmHg}$$

$$P_2^{sat} = 150 \text{ mmHg}$$

آیا این مدل آنزوتروپ دارد یا خیر؟ و این آنزوتروپ چه نوع است!

$$\ln \gamma_1^\infty = \left(A + \frac{B \alpha_1^\infty}{1} \right)^{-1} = 1 \quad \gamma_1^\infty = e$$

$$n_1 \rightarrow 0$$

$$n_2 \rightarrow 1$$

$$\ln \gamma_2^\infty = \left(B + \frac{A \alpha_2^\infty}{1} \right)^{-1} = B^{-1} = 2^{-1} = \frac{1}{2}$$

$$n_1 \rightarrow 1$$

$$n_2 \rightarrow 0$$

$$\gamma_2^\infty = e^{0.5}$$

$$\alpha'_s \frac{P_1^{sat}}{\gamma_2^\infty P_2^{sat}} = \frac{200}{150 \cdot e^{0.5}} \quad \gamma_1$$

$$\alpha''_s \frac{\gamma_1^\infty P_1^{sat}}{P_2^{sat}} = \frac{e \times 200}{150} \quad \gamma_1$$

مقدار آنتروپی عددی چون γ_1 و γ_2 است پس (تفاوت مثبت عددی آنتروپی عددی متنوع)

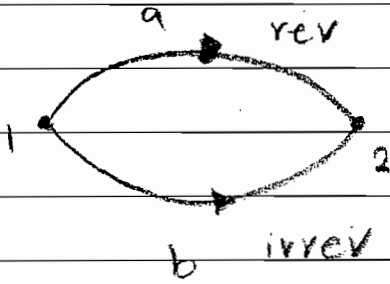
مقدار فشار و \min نقطه جوش است.

WWW.PARSPHD.COM

91-10-01

8-10

حلہ ہنسن



از نقطہ 1 تا نقطہ 2 حرارت

$$\begin{cases} \Delta S_a = S_2 - S_1 \\ \Delta S_b = S_2 - S_1 \end{cases}$$

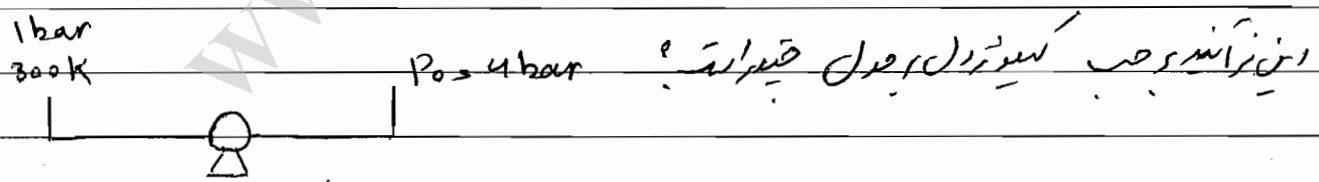
$\Delta S_a = \Delta S_b$ چون آنتروپی تابع نقطہ ای است.

$$\Delta S_{irrev} > \Delta S_{rev}$$

دن دلیلی

دو سیسٹم بیسیوں درجہ حرارت بہ جسم آ رہے ہوتے ہیں کہ جب کہ ان کے درجہ حرارت میں اضافہ ہوتا ہے اور ان کے حجم میں اضافہ ہوتا ہے۔
 درجہ حرارت میں اضافہ ہوتا ہے اور ان کے حجم میں اضافہ ہوتا ہے۔ درجہ حرارت میں اضافہ ہوتا ہے اور ان کے حجم میں اضافہ ہوتا ہے۔
 میں دیکھ رہا ہوں کہ ان کے درجہ حرارت میں اضافہ ہوتا ہے اور ان کے حجم میں اضافہ ہوتا ہے۔

مثال: ایک گیس کے ذریعے ایک سیسٹم کو دوسرے سیسٹم سے گرم کرنا ہے۔



$$Q + h_i s + h_e + w$$

$$w = h_i - h_e = c_p (T_i - T_e)$$

$$\frac{T_e}{T_i} = \left(\frac{4}{1} \right)^{\frac{2-1}{2}}$$

$$T_e = 2 \times 300 = 600$$

$$c_p = 2R$$

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v} = \frac{2R}{R} = 2$$

$$W = C_p (T_i - T_e)$$

$$W = 2R (300) = 2 \times 8.3 \times 0.3 = 5 \text{ kJ/mol}$$

$\frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$ $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$

سوال 9 بیس: برای مخلوط دو جزئی این است $S^E = 0$ باشد. $\frac{H^E}{RT} = 0.6 n_1 n_2$

رض شود. رابطه ای برای تغییرات انرژی در فرآیند این مخلوط آید.

فزون

حراطه ای سرگرم شود برای خواص Excess نیز در نظر است

$$g = H - TS$$

$$g^E = H^E - TS^E$$

$$\frac{g^E}{RT} = \frac{H^E}{RT} = 0.6 n_1 n_2$$

Real ideal

$$\frac{\Delta g_{mixing}^{Real}}{RT} = \frac{\Delta g_{mixing}^{Ideal}}{RT} = 0.6 n_1 n_2$$

$$\frac{\Delta g_{mixing}^{Real}}{RT} = 0.6 n_1 n_2 + n_1 \ln n_1 + n_2 \ln n_2$$

$$\Delta g_{mixing}^{Real} = RT (0.6 n_1 n_2 + n_1 \ln n_1 + n_2 \ln n_2)$$

بیس 9 سوال 1155: مقدار کل انرژی در سیستم آونتر P فریب نداشتن فریب است.

$$\ln \delta_1 = A n_2 + B n_1^3 \quad A=3B$$

فریب نداشتن فریب در هم در کل

بی تنوع و متنوع جزیره دو حالت آید: (82)

حزین کیلے غولیں پائیدل، ارشدہ، شہر، خاصیت پائیدل، خیر، (روم) را بخوانند لیس (هم انصاف کانگ)

$$\ln \gamma_1 = A x_2 + B x_1^3 = A(1-x_1) + B x_1^3$$

$$\downarrow$$

$$\ln \gamma_2 = ?$$

$$x_2 \rightarrow 0$$

$$x_1 d \ln \gamma_1 + x_2 d \ln \gamma_2 = 0 \quad \text{Gibbs-Duhem}$$

$$x_1 (-A + 3B x_1^2) dx_1 + x_2 d \ln \gamma_2 = 0$$

$$-3B x_1 (1-x_1)(1+x_1) dx_1 + (1-x_1) d \ln \gamma_2 = 0$$

$$d \ln \gamma_2 = 3B x_1 (1+x_1) dx_1$$

$$\ln \gamma_2 = 3B \left(\frac{x_1^2}{2} + \frac{x_1^3}{3} \right)$$

$$x_1 \rightarrow 1 \quad \ln \gamma_2^\infty = 3B \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{3} \right) = \frac{5}{6} A$$

$$x_2 \rightarrow 0$$

$$\gamma_2^\infty = \exp\left(\frac{5}{6} A\right)$$

$$\frac{g^E}{RT} = x_1 x_2 \left[A + B(x_1 - x_2) \right] \quad \text{سوال 91 (10)}$$

$$A = b_1 p + c_1, \quad B = \frac{b_2}{T} + c_2$$

سوال 91 (10) c_2, c_1, b_2, b_1 اعداد ثابت هستند، T, p و x_1 متغیر هستند. b_1, b_2, c_1, c_2 متغیر هستند.

درست است؟

S^E, h^E, v^E متغیر است. c_1, c_2 متغیر است. b_1, b_2 متغیر است.

$$\frac{G^E}{RT} = n_1 n_2 [A + B(n_1 - n_2)] = A n_1 n_2 + B n_1 n_2 (n_1 - n_2)$$

$$dg = v dp - s dT + \sum \bar{g}_i dn_i$$

$$\mu \left(\frac{\partial g}{\partial P} \right)_{T, n_i} = v \rightarrow \left(\frac{\partial \bar{g}_i}{\partial P} \right)_{T, n_i} = \bar{v}_i$$

$$\left(\frac{\partial g^E}{\partial P} \right)_{T, n_i} = v^E \quad \left(\frac{\partial (g^E/RT)}{\partial P} \right)_{T, n_i} = \frac{v^E}{RT}$$

$$\frac{v^E}{RT} = b_1 n_1 n_2$$

$$v^E = b_1 n_1 n_2 RT \neq 0$$

$$\left(\frac{\partial g^E}{\partial T} \right)_{P, n} = -s^E$$

$$g^E = RTA n_1 n_2 + RTB n_1 n_2 (n_1 - n_2) \quad \left(\frac{b_2}{T} + c_2 \right)$$

$$s^E = - \left[\underbrace{RA n_1 n_2}_{(b_1 P + c_1)} + R n_1 n_2 (n_1 - n_2) c_2 \right] \neq 0$$

$$g^E = H^E - TS^E$$

$$H^E = RT n_1 n_2 [A + B(n_1 - n_2)] - TRA n_1 n_2 - R n_1 n_2 (n_1 - n_2) c_2$$

$$H^E = \cancel{RT n_1 n_2 A} + RTB n_1 n_2 (n_1 - n_2) - \cancel{TRA n_1 n_2} - R c_2 n_1 n_2 (n_1 - n_2) \quad \left(\frac{b_2}{T} + c_2 \right)$$

$$H^E = R b_2 n_1 n_2 (n_1 - n_2) + RT c_2 n_1 n_2 (n_1 - n_2) - R c_2$$

$$R n_1 n_2 (n_1 - n_2)$$

H^E : تابعی ندره و نشتاریت. چون g^E تابعی ندره و نشتاریت.

S^E : تابعی ندره و نشتاریت.

مثال: در محلول کربن دی‌اکسید اخلیل تین است. مقده $\frac{g^E}{RT}$ چند است؟

$\ln \gamma_1^\infty$ $\ln \gamma_2^\infty$ 1 ✓

$$\frac{G^E}{RT} = n_1 \ln \gamma_1 + n_2 \ln \gamma_2$$

$$\begin{cases} n_1 \rightarrow 0 \rightarrow \gamma_1 \rightarrow \gamma_1^\infty \\ n_2 \rightarrow 1 \rightarrow \gamma_2 \rightarrow 1 \end{cases}$$

$$\frac{G^E}{RT} = (0 \times \ln \gamma_1^\infty) + (1 \times \ln 1) = 0$$

مقدم فصل 7: صفحه 406، تغییرات ترمودینامیکی با فشار و دما:

$dg = RT \, d \ln f$ بین حالت حقیقی و ایده‌آل اشتراک داریم.

$$g - g' = \underbrace{RT \ln f}_{\text{Real}} - \underbrace{RT \ln P}_{\text{Ideal}}$$

$$\ln f = \frac{g}{RT} - \frac{g'}{RT} + \ln P$$

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial T} \right)_{P, n_i} = \frac{-H}{RT^2} - \frac{-H'}{RT^2} + 0$$

$$M \left| \left(\frac{\partial \ln f}{\partial T} \right)_{P, n_i} \right. = \frac{H' - H}{RT^2} = \frac{\Delta H'}{RT^2}$$

$$H' - H = \Delta H'$$

H' و H حالت های مختلف

$$dg = RT \ln f \rightarrow dg = v dp = RT d \ln f$$

$$\mu \left(\frac{\partial \ln f}{\partial p} \right)_{T,n} = \frac{v}{RT}$$

پتانسیل شیمیایی در حالت تعادل با فشار
بیشتر، بیشتر می شود

$$\left(\frac{\partial \ln \Phi}{\partial p} \right)_{T,n} = \left(\frac{\partial \ln f}{\partial p} \right)_{T,n} - \left(\frac{\partial \ln P}{\partial p} \right)_{T,n} = \frac{v}{RT} - \frac{1}{P} = \frac{v}{RT} - \frac{v}{RT}$$

$$\mu \left(\frac{\partial \ln \Phi}{\partial p} \right)_{T,n} = -\frac{\Delta v'}{RT}$$

$$\left(\frac{\partial \ln \Phi}{\partial T} \right)_{P,n} = \left(\frac{\partial \ln f}{\partial T} \right)_{P,n} - \left(\frac{\partial \ln P}{\partial T} \right)_{P,n} = \left(\frac{\partial \ln f}{\partial T} \right)_{P,n}$$

$$\mu \left(\frac{\partial \ln \Phi}{\partial T} \right)_{P,n} = \frac{\Delta H'}{RT}$$

$$\left(\frac{\partial (g/RT)}{\partial T} \right)_{P,n} = \frac{-H}{RT^2}$$

$$\left(\frac{\partial g^E}{\partial p} \right)_{T,n} = v^E$$

انرژی لیس - انرژی

$$\mu \left(\frac{\partial (g^E/RT)}{\partial T} \right)_{P,n} = \frac{-H^E}{RT^2}$$

$$\left(\frac{\partial (g^E/RT)}{\partial p} \right)_{T,n} = \frac{v^E}{RT}$$

خزنه 28) برای محاسبه درجه حرارت در فرآیند ایزو ترمپرچر برای انحراف از ایدئالیت

معادله صحیح برای C_p^E به دست آورید:

$$\frac{G^E}{RT} = (a + bT) n_1 n_2$$

و a, b از فرمول کاندلاری تابعی هستند.

$$h^E = -RT^2 \left(\frac{\partial g^E}{\partial T} \right)_{P, n}$$

$$C_p^E = \left(\frac{\partial h^E}{\partial T} \right)_P \quad C_p^E = -2RTb n_1 n_2$$

$$\frac{g^E}{RT} = n_1 n_2 \left[\frac{2.15}{T} n_1 + \frac{4.5}{T} n_2 \right] \quad \text{گندره 86}$$

این رابطه برای g^E داده شده است. رابطه برای v^E به دست آورید:

$$v^E = \left(\frac{\partial g^E}{\partial P} \right)_{T, n} \rightarrow v^E = 0$$

گندره 85 گندره 86
فصل 1 در محاسبه درجه حرارت ایزو ترمپرچر P و محاسبه معادله برای \bar{v}_1 استفاده است

$$\bar{v}_1 = 25(1 + 0.01P) + 3n_1$$

رابطه برای تعیین ضرایب فرادریه به دست آورید.

$$dg = v dp - s dT + \sum \bar{g}_i dn_i$$

$$\left(\frac{\partial \bar{g}_i}{\partial P} \right)_{T, n} = \bar{v}_i \quad \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T, v} = \bar{v}_i$$

و تعیین ضرایب است.

$$d\mu_1 = [25(1 + 0.01P) + 3n_1] dp$$

$$M_1 = 25p + \frac{0.25}{2} p^2 + 3n_1 p + f(T, n)$$

$$M_1 = p \left[25 + 0.125p + 3n_1 \right] + f(T, n)$$

$$M_1 = p \left[25 + 0.25p + 3n_1 - 0.125p \right] + f(T, n)$$

$$M_1 = p \left[\underbrace{25(1+0.04p)}_{\bar{V}_1} + 3n_1 - 0.125p \right] + f(T, n)$$

$$M_1 = p \left[\bar{V}_1 - 0.125p \right] + f(T, n) \quad \checkmark$$

(11) مثال: فرض کنید دو سیال در یک مخزن مخلوط شده اند. سیال 1 دارای 30 مول و سیال 2 دارای 20 مول است.

در دما 40 سانتیگراد و فشار $B_{mix} = 350 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$ است. فرض کنید سیال 1 دارای 1.5 بار فشار است.

فرض کنید سیال 2 دارای 0.4 بار فشار است. این دو سیال را با هم مخلوط کنید.

پس از آن:

$$Z = 1 + B'P$$

$$\Phi_{sup}(B'P) = \Phi_{sup}\left(\frac{BP}{RT}\right)$$

$$\ln \Phi = \frac{BP}{RT}$$

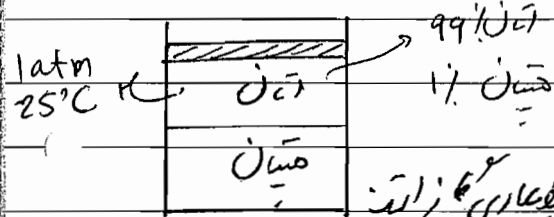
$$\ln \Phi = n_1 \ln \hat{\Phi}_1 + n_2 \ln \hat{\Phi}_2$$

$$\frac{BP}{RT} = (0.3(-0.04p)) + (0.7 \ln \hat{\Phi}_2)$$

$$\frac{-350P}{82.06 \text{ cm}^3 \text{ atm} \cdot \text{mol} \cdot \text{K} (40+273)} = (0.3(-0.04P)) + 0.7 \ln \hat{\phi}_2$$

$$\ln \hat{\phi}_2 = -0.023 P \checkmark$$

فردا سفته مجازی: فرض کنید محلول دو جزئی داریم



(1) متان (2) آب

آب و متان با هم یعنی متان خالص در حال حل کردن آب در شرایط تعادل

$$\left\{ \begin{array}{l} \hat{f}_1^L = \hat{f}_1^V \\ \hat{f}_2^L = \hat{f}_2^V \end{array} \right. \quad \text{شرایط تعادل}$$

$$m_2 \hat{f}_2^L = \gamma_2 P$$

مگر آب خالص در 1 atm، 25°C خارج است
پس در فاز مایع متان حساب کنیم؟
شرایط آب در 25°C

این حالت را نداریم - پس برای آب در این شرایط متان محلول نداریم

در عکس بر متان در فاز گاز 1 atm، 25°C خارج است. کار نداریم پس متان در متان

در این شرایط متان در حالت مجازی دارد

سوال کننده بخیرن: مقصد از متان محلول عبارت است از: متان در متان

در فاز مایع در شرایط موجود نمی توانیم متان فاز قرار داشته باشد

مسئله: محاسبه تغییرات انرژی جنبشی و پتانسیل شیمیایی در فرآیند تقطیر با فشار ثابت و دما ثابت.

$$\bar{H}_i^E \text{ سو } 14 \quad \bar{V}_i^E \text{ سو } 13 \quad \bar{V}_i^R \text{ سو } 5 \quad \textcircled{2} \quad \bar{H}_i^R \text{ سو } 12$$

$$\left(\frac{\partial \ln \Phi}{\partial P} \right)_{T, x} = - \frac{\Delta \bar{V}}{RT} = - \frac{\bar{V}' - \bar{V}}{RT} = - \frac{\bar{V} - \bar{V}^R}{RT}$$

Residual $M^R = M - M^{\text{ideal}}$

$$\left(\frac{\partial \ln \hat{\Phi}_i}{\partial P} \right)_{T, x} = \frac{\bar{V}_i^R}{RT} \Rightarrow \bar{V}_i^R = 0$$

مسئله: محاسبه تغییرات انرژی جنبشی و پتانسیل شیمیایی در فرآیند تقطیر با فشار ثابت و دما ثابت.

VLE: محاسبه تغییرات انرژی جنبشی و پتانسیل شیمیایی در فرآیند تقطیر با فشار ثابت و دما ثابت.

$$P_2^{\text{sat}} = 0.02 \text{ bar} \quad P = 10 \text{ bar} \quad y_1 = 0.9982 \rightarrow y_2 = 0.0018$$

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

$$x_2 \times 0.02 = 0.0018 \times 10$$

$$x_2 = 0.9$$

$$x_1 = 0.1$$

$$x_1 K_1 = y_1 P$$

$$0.1 \times K_1 = 0.9982 \times 10$$

$$K_1 = 99.82$$

مثال: مخلوط مغزنی حاوی سبزیجات 1 و 2 در دل بخار باقی میمانند. بر این مخلوط مغزنی

نیست (عدد K) جزء 2 جزء 1 برابر 5 باشد. $(\frac{K_2}{K_1} = 5)$ و همچنین K_1 و n_1 نسبت

آورد:

$$\frac{K_3}{K_1} = 5 \quad \frac{y_2/n_2}{K_1} = 5$$

$$\frac{1-y_1}{1-n_1} = 5 \quad K_1 = \frac{y_1}{n_1}$$

$$\frac{1-K_1 n_1}{K_1} = 5 \quad \frac{1-K_1 n_1}{K_1 (1-n_1)} = 5$$

$$1 - K_1 n_1 = 5 K_1 - 5 K_1 n_1$$

$$5 K_1 - 1 = 4 K_1 n_1$$

$$n_1 = \frac{5 K_1 - 1}{4 K_1}$$

شماره 84: با این مخلوط مغزنی از سازندگی A, B (که گان زیر در دسترس است) این میسر است

$$\hat{\Phi}_A^V = 0.5 \quad \hat{\Phi}_A^L = 0.4 \quad \hat{\Phi}_B^L = 0.8 \quad \hat{\Phi}_B^V = 2/3$$

در صورت ترکیب هر مخلوط مطابق حالت معین باشد $Z_B = 0.6$ $Z_A = 0.4$

کدام گزینه صحیح است؟

1- مخلوط در نقطه جدایش حذر آلوده در دل 2- مخلوط در نقطه جدایش است

3- مخلوط به دست آمده در صورت در ناخوب است. در 2 نقطه جدایش در دسترس نیست

4- مخلوط در صورت ناخوب است.

$$\left\{ \begin{array}{l} \sum z_i k_i = 1 \\ \sum \frac{z_i}{k_i} = 1 \end{array} \right.$$

در نقطه مایع اشباع (حباب) / در نقطه بخار اشباع (کنسولم)

$$\sum z_i k_i < 1 \quad \text{مایع سردتر از مایع اشباع}$$

$$\sum \frac{z_i}{k_i} < 1 \quad \text{بخار داغ}$$

$$\sum \frac{z_i}{k_i} > 1, \quad \sum z_i k_i > 1 \quad \text{حالت نهان در اشباع}$$

$$z_A = 0.4$$

$$\sum \frac{z_i}{k_i} = \left(\frac{0.4}{0.8} \right) + \left(\frac{0.6}{1.2} \right) = 1 \quad \text{نقطه اشباع}$$

$$\hat{n}_i \hat{\phi}_i^L = y_i \hat{\phi}_i^V$$

$$\frac{y_i}{\hat{n}_i} = k_i = \frac{\hat{\phi}_i^L}{\hat{\phi}_i^V} \quad \text{و} \quad K_A = \frac{4}{5} \quad K_B = 1.2$$

مقدار نقطه اشباع است.

فشار اشباع در نقطه اشباع در 200K و فشار 20 بار محاسب شده است. قانون هنری برای فاز مایع معتبر است.

فاز گاز در این حالت ایده آل فرض نمود. آنتالپی هنری برای فشار 20 بار در 200K 900 بار و هنری

هنری مایع اشباع 0.9 است. در فشار 20 بار (95٪ مایع اشباع در نقطه اشباع) در فشار 20 بار

0.019 / 0.038 0.095 0.19 0.49 است

مسئله ۱ :

$K_1 = 900 \text{ bar}$ (تعداد مولی)

$y_1 = 0.95$ (تعداد مولی)

$P = 2 \text{ bar}$

$n_1 = ?$

$f_1^V = f_1^L$

$y_1 P = K_1 x_1$

$n_1 = \frac{y_1 P}{K_1}$

$n_1 = \frac{0.95 \times 2}{900} \approx 0.0021$

مثال ۲: در فشار ثابت و دما، در یک سیستم دوجمله‌ای، اگر نسبت آن کمینه را برای برابری حالت اول و دوم پیدا کنید.

حالت اول و دوم (در حالت ثابت)

Φ_1^2

$2\Phi_1$

$2\Phi_1$ ✓

2

$P_2 = 2P_1$

$Z = 1 + B'P$

$\Phi_2 = \exp(B'P)$

$f_2 = P \exp(B'P)$

$\frac{f_2}{f_1} = \frac{P_2}{P_1} \exp(B'(P_2 - P_1))$

$\frac{f_2}{f_1} = 2 \exp(B'P_1)$

$f_2 = (2\Phi_1) f_1$

سری ها

رابطه میان سری اتو و سری ریزل به طریقی است که هر دو سری همبستگی دارند و از آنجا که سری اتو همبستگی دارد

در حالت واقعی سری ریزل همبستگی دارد نسبت به سری اتو

نسبت تراکم $\text{ریزل} > \text{اتو}$

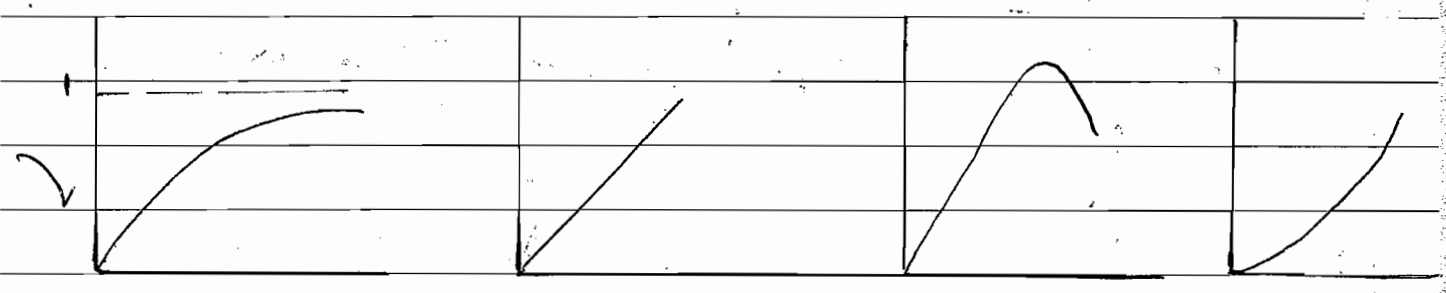


$\text{ریزل} > \text{اتو}$

حالت واقعی $\text{اتو} > \text{ریزل} \rightarrow \text{ریزل} < \text{اتو}$

رابطه میان سری اتو $\frac{1}{1-\alpha} = 1 - \alpha$

در این رابطه وقتی α کوچک شود سری اتو را بهتر نشان می دهد



ظهور سری اتو نسبت به α که کاهش می یابد پس با افزایش α می آید

$\lim_{\alpha \rightarrow 0} \eta = 1$

در این رابطه هر چه α کوچک تر شود سری اتو را بهتر نشان می دهد

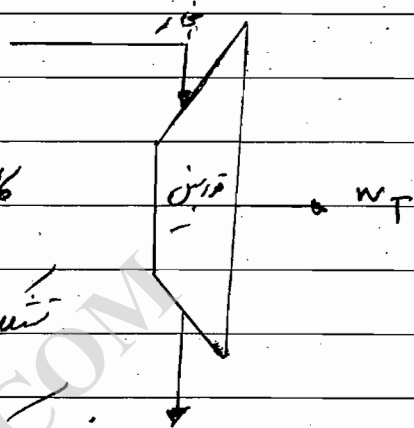
سکسیون: مسیله سیزده ماهه چکار است

مکن راکتین با رانش محدود

چرا سیکل راکتین با رانش محدود اتفاق می افتد؟

کسی که از راه کاربند و ماه سه بخورد در خوردن لاگردد. هم از اینجاست

کار تولید کند. با رانش و فلکس می خورد و در



شکل رعد. قطرات مایع با سرعت زیاد همراه با نیرو مایع در پاره ها

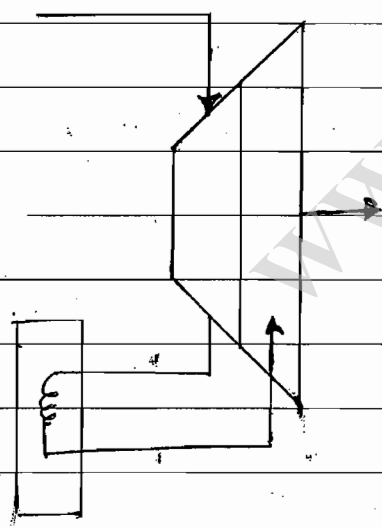
بر مفرود می کنند و پدید می آید Pitting یا خرابی شدن اتفاق می افتد.

و ترمیم می کنند پس کارتها سفید. بعد از این برای جلوگیری از این پدیده قوچین را به این شکل

لا مانعند. توربین را در فرودگاه می سازند. سیکل راکتین با رانش محدود

رو به جلو می کشند. اگر به فرودگاه می آید که بخار است شکل مستقیم

ترمیم می کنند در فرودگاه بعد از آنکه آن شکل مایع را به این فرود



به سیکل راکتین محدود می آید این نیز ابداع شده است که محدودیت را در مناطق فشار پائین قوچین

کاهش دهد. فشار پائین بالاتر. مناطق پائین فشاری. در اثر رانش در فرودگاه فشار کاهش

پیدا می کنند

برای این حالت

$$\ln \gamma_1 = \beta x_1^2 \quad \ln \gamma_2 = \beta(x_2^2 - 1) \quad \text{و} \quad \left(\frac{G^E}{RT}\right)^{x_2} = -\beta x_1^2$$

منحنیهای حاصل [با $\beta = 1$] در شکل د-۱-۵ ج نشان داده شده‌اند.

نسبت به شکل د-۱-۵-۱ دیده می‌شود که حالت (الف) صرفاً یک جا به جایی از نتایج مثال ۲-۱-۷ است که تمام مقادیر به اندازه واحد کاسته شده‌اند. هیچ موردی برای توصیف جهت استفاده از آن وجود ندارد.

حالت (ب) مورد توجه است، زیرا $(G^E/RT)^{x_1}$ با شیب صفر در $x_1 = 0$ به سمت

صفر می‌رود و بنابراین وقتی x_1 کوچک است این کمیت مقادیر بسیار کوچکی را نشان می‌دهد. دلیل آن این است که در رفت زیاد جزء ۱ به طور نزدیکی با قانون هنری مطابقت داشته و در عین حال جزء ۲ (که تقریباً خالص است) به طور نزدیکی با قاعده لورنس-برندال مطابقت دارد و هر دو منطبق با حالتیهای استاندارد انتخاب شده می‌باشند. اگر بخواهیم برای محلولی در مقادیر کوچک x_1 با قرار دادن $G^E = 0$ ، فرض ایده‌آلی بکنیم، این انتخاب برای حالات استاندارد اگر بومی از حالت ایده‌آلی فراهم می‌کند که بیشترین تطابق را با واقعیت دارد. مشکل عملی این است که برای استفاده از این مقادیر به یک مقدار تجربی برای R_1 نیاز داریم. چنین مقادیری به ندرت موجودند.

حالت (ج) مشابه حالت (ب) است، وهمان تفسیرهای فوق مورد پیدا می‌کنند، بجز اینکه اجزاء معارضه شده‌اند.

در تمام حالتها منحنیهای $\ln \gamma_1$ با نزدیک شدن x_1 به واحد، افقی می‌شوند. یعنی،

$$\lim_{x_1 \rightarrow 1} \frac{d \ln \gamma_1}{dx_1} = 0$$

این امر از معادله (۱۹-۷)، معادله گیبس-دوهم برای T و P نتیجه می‌شود. از آنجا که $\ln \gamma_1$ یک خاصیت جزئی است، معادله (۱۹-۷) چنین می‌شود:

$$x_1 d \ln \gamma_1 + x_2 d \ln \gamma_2 = 0$$

تقسیم رابطه فوق بر dx_1 چنین نتیجه می‌دهد

$$x_1 \frac{d \ln \gamma_1}{dx_1} = -x_2 \frac{d \ln \gamma_2}{dx_1}$$

وقتی $x_2 = 1$ ، $x_1 = 0$ و بنابراین $d \ln \gamma_2 / dx_1 = 0$ است. به طور مشابه وقتی $x_1 = 1$ ، $x_2 = 0$ بوده و $d \ln \gamma_1 / dx_1 = 0$ است. همچنین به یاد داشته باشید که در مشتق همواره باید دارای علامت مخالف باشید.

$$\gamma_1^* = \frac{f_1}{x_1 k_1} \quad \text{و} \quad \gamma_2^* = \frac{f_2}{x_2 k_2}$$

علامت ستاره (*) برای نشان دادن اینکه ضرایب فعالیت بر مبنای قانون هنری هستند، اضافه شده است. به جای f_1 و f_2 از معادله (د-۲) و به جای k_1 و k_2 از معادله (د-۳) قرار می‌دهیم:

$$\gamma_1^* = \frac{x_1 \sqrt{e^{\beta x_1^2}}}{x_1 \sqrt{e^{\beta}}} = e^{\beta x_1^2 - \beta} = e^{\beta(x_1^2 - 1)}$$

$$\ln \gamma_1^* = \beta(x_1^2 - 1)$$

$$\gamma_2^* = \frac{x_2 \sqrt{e^{\beta x_2^2}}}{x_2 \sqrt{e^{\beta}}} = e^{\beta x_2^2 - \beta} = e^{\beta(x_2^2 - 1)}$$

$$\ln \gamma_2^* = \beta(x_2^2 - 1)$$

وقتی هر دو حالت استاندارد بر مبنای قانون هنری باشند، انرژی آزاد افزونی گیبس توسط رابطه زیر به دست می‌آید:

$$\left(\frac{G^E}{RT}\right)^* = x_1 \ln \gamma_1^* + x_2 \ln \gamma_2^*$$

که در آن علامت ستاره نشان می‌دهد که هر دو حالت استاندارد بر مبنای قانون هنری هستند. برای این حالت

$$\ln \gamma_1^* = \beta(x_1^2 - 1) \quad \ln \gamma_2^* = \beta(x_2^2 - 1) \quad \text{و} \quad \left(\frac{G^E}{RT}\right)^* = \beta(x_1 x_2 - 1)$$

این نتایج [با $\beta = 1$] در شکل د-۱۵ رسم شده و به خاطر کامل کردن بحث در اینجا آمده‌اند. در عمل، استفاده از قانون هنری به عنوان مبنا برای هر دو ضرایب فعالیت مورد پیدا نمی‌کند.

حالت (ب) وقتی ضرایب فعالیت برای جزء ۱ بر مبنای قانون هنری و برای جزء ۲ بر مبنای قاعده لورنس-برندال باشد، انرژی آزاد افزونی گیبس توسط رابطه زیر به دست می‌آید

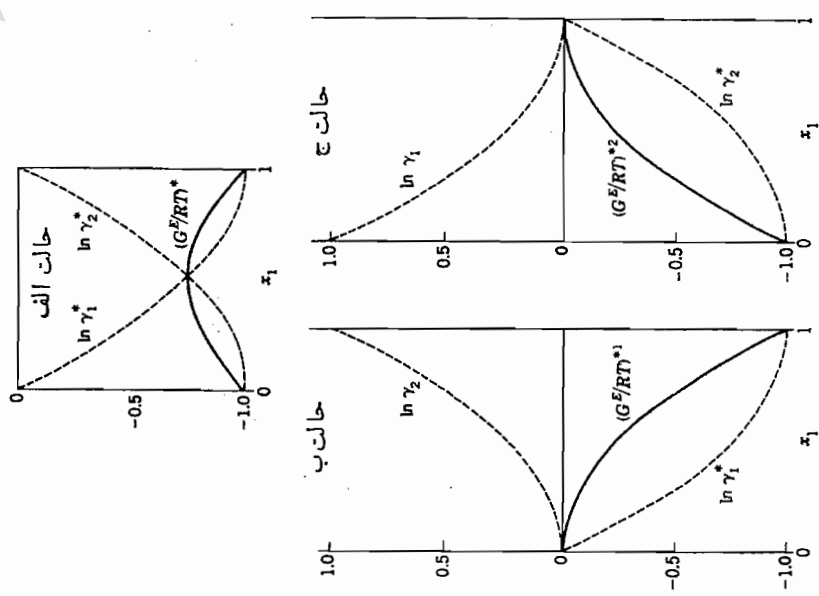
$$\left(\frac{G^E}{RT}\right)^{*1} = x_1 \ln \gamma_1^* + x_2 \ln \gamma_2$$

برای این حالت

$$\ln \gamma_1^* = \beta(x_1^2 - 1) \quad \ln \gamma_2 = \beta x_2^2 \quad \text{و} \quad \left(\frac{G^E}{RT}\right)^{*1} = -\beta x_1^2$$

منحنیهای حاصل [با $\beta = 1$] در شکل د-۱۵ ب نشان داده شده‌اند. حالت (ج) انتخاب حالات استاندارد درست برعکس مورد (ب) است. حال انرژی آزاد افزونی گیبس توسط رابطه زیر به دست می‌آید:

$$\left(\frac{G^E}{RT}\right)^{*2} = x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2^*$$



شکل د-۱۵ ضرایب فعالیت و انرژی آزاد افزونی گیبس برای انتخابهای مختلف از حالات استاندارد. P و T ثابت.

مهر

۵-۵ ضرایب فعالیت در ارتباط با انتخاب حالات استاندارد

در مثال ۷-۲۱ از بخش ۷-۷، برای ضرایب فعالیت اجراء در یک مپول دو تایی که در آن انرژی آزاد گیبس توسط معادله زیر داده می شود مساواتی به دست آید:

$$\frac{G^E}{RT} = \beta x_1 x_2 \quad (د-۵-۱)$$

که در آن β مستقل از x است. در مثال ۷-۲۱ تنها حالتی بررسی شده حالاتی بودند که بر مبنای قاعده لورنس-زندال قرار داشتند. در اینجا می خواهیم سه احتمال دیگر را بررسی کنیم: (الف) حالات استاندارد بر مبنای قانون هنری برای هر دو جزء، (ب) حالات استاندارد بر مبنای قانون هنری برای جزء ۱ و قاعده لورنس-زندال برای جزء ۲، (ج) حالات استاندارد بر مبنای قاعده لورنس-زندال برای جزء ۱ و قانون هنری برای جزء ۲. در مثال ۷-۲۱ برای حالات استاندارد بر مبنای قاعده لورنس-زندال پیدا کردیم که

$$M \quad \ln \gamma_1 = \beta x_1^2 \quad \text{و} \quad M \quad \ln \gamma_2 = \beta x_1^2$$

این مساوات می توان چنین نوشت:

$$M \quad \gamma_1 = e^{\beta x_1^2} \quad \text{و} \quad M \quad \gamma_2 = e^{\beta x_1^2}$$

نظر به اینکه این ضرایب فعالیت توسط مساوات زیر تعریف می شوند،

$$\gamma_1 = \frac{f_1}{x_1 f_1^*} \quad \text{و} \quad \gamma_2 = \frac{f_2}{x_2 f_2^*}$$

داریم

$$f_1 = x_1 f_1^* e^{\beta x_1^2} \quad \text{و} \quad f_2 = x_2 f_2^* e^{\beta x_1^2} \quad (د-۵-۲)$$

فروگاسیته واقعی f_2 یک جزء در مپول به انتخاب حالات استاندارد بستگی ندارد. این موضوع از روی شکل ۷-۷ واضح است. بنابراین، نشانهای قانون هنری را که توسط معادله (۵-۸-۷) تعریف می شوند، می توان از معادله (د-۵-۲) تعیین کرد:

$$k_1 = \lim_{x_1 \rightarrow 0} \frac{f_1}{x_1} = \lim_{x_1 \rightarrow 0} f_1^* e^{\beta x_1^2} = f_1^* e^{\beta}$$

و (د-۵-۳)

$$k_2 = \lim_{x_2 \rightarrow 0} \frac{f_2}{x_2} = \lim_{x_2 \rightarrow 0} f_2^* e^{\beta x_1^2} = f_2^* e^{\beta}$$

حالت (الف) برای حالات استاندارد بر مبنای قانون هنری، معادله (۷-۹-۷) چنین نتیجه می دهد:

$$\ln \phi = - \int_0^V (Z-1) \frac{dV}{V} + \int_1^Z (Z-1) \frac{dZ}{Z}$$

یا

$$\ln \phi = \int_V^\infty (Z-1) \frac{dV}{V} + Z - 1 - \ln Z \quad (د-۴-۳)$$

که در آن اینگرال گیری در T و x ثابت انجام می گیرد. چون $f/P = \phi$ و $Z = PV/RT$ شکل دیگری از معادله اخیر چنین می شود:

$$\ln f = \int_V^\infty (Z-1) \frac{dV}{V} + Z - 1 + \ln \frac{RT}{P} \quad (د-۴-۴)$$

مساوات (د-۴-۴) و (د-۴-۳) به همراه مساوات حالتی که Z را به صورت تابع صریحی از V بیان می کنند، مفید می باشند.

اگر معادله (د-۴-۳) مجدداً مرتب و در n ضرب شود، رابطه لازم را برای تعیین مشتق جزئی معادله (د-۴-۴) به دست می آوریم

$$\begin{aligned} n \ln f - nZ &= \int_V^\infty (nZ - n) \frac{dV}{V} - n + n \ln \frac{nRT}{P} \\ &= \int_V^\infty (nZ - n) \frac{dV}{V} + n(\ln n - 1) + n \ln \frac{RT}{P} \end{aligned}$$

دifferansiel گیری:

$$\left[\frac{\partial(n \ln f - nZ)}{\partial n_i} \right]_{T, n_j, V} = \int_V^\infty \left[\frac{\partial(nZ)}{\partial n_i} \right]_{T, n_j, V} - 1 \frac{dV}{V} + \ln \frac{RT}{P}$$

و ترکیب این نتیجه با معادله (د-۴-۳) چنین نتیجه می دهد

$$\ln \hat{f}_i = \int_V^\infty \left[\frac{\partial(nZ)}{\partial n_i} \right]_{T, n_j, V} - 1 \frac{dV}{V} + \ln \frac{RT}{P} \quad (د-۴-۵)$$

یا

$$\ln \hat{\phi}_i = \int_V^\infty \left[\frac{\partial(nZ)}{\partial n_i} \right]_{T, n_j, V} - 1 \frac{dV}{V} + \ln Z \quad (د-۴-۶)$$

که در آن اینگرال گیری در T و x ثابت انجام می گیرد. یکبار دیگر متذکر می شویم این مساوات مورقی مفید هستند که معادله حالت، Z را به صورت تابع صریحی از V بیان کنند

تقسیم کردن این معادله بر dn_i و محدود کردن تغییرات به تغییرات در T و n_j ثابت ($j \neq i$) به عبارت کلی زیر منتهی می شود:

$$M_i = \left[\frac{\partial(nM)}{\partial n_i} \right]_{T, n^i, n_j} - \left[\frac{\partial(nM)}{\partial P} \right]_{T, n} \left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T, n^i, n_j} \quad (۱-۴)$$

پس کاربرد بخصوص جالب این معادله هنگامی است که طبق معادله (د-۲) $M = \ln f$ قرار داده شود:

$$\ln f_{x_i} = \left[\frac{\partial(n \ln f)}{\partial n_i} \right]_{T, n^i, n_j} - \left[\frac{\partial(n \ln f)}{\partial P} \right]_{T, n} \left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T, n^i, n_j} \quad (۲-۴)$$

ولی، از معادله (د-۳) داریم:

$$\left[\frac{\partial(n \ln f)}{\partial P} \right]_{T, n} = \frac{nV}{RT}$$

بعلاوه، نظر به اینکه $nZRT/nV = P$ ،

$$\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T, n^i, n_j} = \frac{RT}{nV} \left[\frac{\partial(nZ)}{\partial n_i} \right]_{T, n^i, n_j}$$

جایگزینی مشتقات نسبی آخرین جمله معادله (د-۴) چنین نتیجه می دهد:

$$\ln f_{x_i} = \left[\frac{\partial(n \ln f)}{\partial n_i} \right]_{T, n^i, n_j} - \left[\frac{\partial(nZ)}{\partial n_i} \right]_{T, n^i, n_j}$$

یا

$$\ln f_{x_i} = \left[\frac{\partial(n \ln f - nZ)}{\partial n_i} \right]_{T, n^i, n_j} \quad (۳-۴)$$

برای اینکه جلوتر برویم، برای کمیت داخل براکت به یک رابطه نیاز داریم. این رابطه از معادله (د-۲) به دست می آید:

$$\ln \phi = \int^P (Z-1) \frac{dP}{P} \quad (۹-۲)$$

نظر به اینکه $PV = ZRT$ ، پس در T و x ثابت داریم

$$P dV + V dP = RT dZ$$

تقسیم رابطه فوق بر PV چنین نتیجه می دهد

$$\frac{dP}{P} = -\frac{dV}{V} + \frac{dZ}{Z}$$

$$d \ln f_i = \frac{H_i - H_i^\circ}{RT^2} dT + \frac{V_i}{RT} dP$$

اگر حالت استاندارد بر مبنای قانون لویس باشد، $f_i = k_i$ ، به علاوه $V_i^\circ = V_i^\infty$ و $H_i^\circ = \bar{H}_i^\infty$. این روابط از کاربرد معادله (د-۳) نتیجه می شوند که اجازه می دهد چنین بنویسیم:

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P} \right)_{T, x} = \frac{\bar{V}_i - V_i^\circ}{RT}$$

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{P, x} = \frac{-\Delta H_i}{RT^2} = \frac{-(H_i - H_i^\circ)}{RT^2}$$

اگر این معادلات را در $x_i = 0$ به کار ببریم و ضریب فعالیت را بر مبنای قانون هنری طبق معادله (۷-۶) قرار دهیم، این معادلات چنین می شوند:

$$M_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{P, x_i=0} = \frac{-(H_i^\circ - H_i^\circ)}{RT^2} \quad \text{و} \quad M_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P} \right)_{T, x_i=0} = \frac{V_i^\circ - V_i^\circ}{RT}$$

ولی در $x_i = 0$ همواره $\gamma_i = 1$ ، بنابراین، این عبارتها بر ابرصفر هستند. این امر ایجاب می کند که $V_i^\circ = \bar{V}_i^\circ$ و $H_i^\circ = \bar{H}_i^\circ$ باشد. بنابراین

$$d \ln k_i = \frac{H_i - H_i^\circ}{RT^2} dT + \frac{V_i^\circ}{RT} dP$$

مقطوع شود که از آن

$$\left(\frac{\partial \ln k_i}{\partial T} \right)_P = \frac{H_i - H_i^\circ}{RT^2} \quad \text{و} \quad \left(\frac{\partial \ln k_i}{\partial P} \right)_T = \frac{V_i^\circ}{RT}$$

ترکیبها وارد این معادلات نمی شوند، زیرا k_i ماهیتاً فقط در $x_i = 0$ دارای معنی است.

۴-۵ معادلات بر مبنای T و V به عنوان متغیرهای مستقل
 خواص جزئی مولی را می توان با استفاده از عبارتهای موجود برای توابع ترمودینامیکی که در آنها به جای T و P ، T و V به عنوان متغیرهای مستقل در نظر گرفته شده اند، محاسبه کرد.

معادله (۷-۷) را می توان چنین نوشت:

$$d(nM) = \left[\frac{\partial(nM)}{\partial T} \right]_{P, n} dT + \left[\frac{\partial(nM)}{\partial P} \right]_{T, n} dP + \sum (M_i dn_i)$$

این معادلات را می توان به صورت زیر نوشت *

(۱۵-۳۰)	$d \ln \gamma_i = d \left(\frac{RT}{G_i^E} \right) = -\frac{\Delta H_i}{RT^2} dT + \frac{RT}{\Delta V_i} dP$	(۱۵-۳۰)	$d \ln \gamma_i = d \left(\frac{RT}{G_i^E} \right) = -\frac{\Delta H_i}{RT^2} dT + \frac{RT}{\Delta V_i} dP$
(۱۶-۳۰)	$d \ln \phi_i = \frac{\Delta H_i}{RT^2} dT - \frac{RT}{V_i - V_i'} dP$	(۱۶-۳۰)	$d \ln \phi_i = \frac{\Delta H_i}{RT^2} dT - \frac{RT}{V_i - V_i'} dP$
(۱۷-۳۰)	$d \ln f_i = \frac{\Delta H_i}{RT^2} dT + \frac{RT}{V_i} dP$	(۱۷-۳۰)	$d \ln f_i = \frac{\Delta H_i}{RT^2} dT + \frac{RT}{V_i} dP$
(۱۸-۳۰)	$d \ln \left(\frac{f_i}{x_i} \right) = \frac{\Delta H_i}{RT^2} dT + \frac{RT}{V_i} dP$	(۱۸-۳۰)	$d \ln \left(\frac{f_i}{x_i} \right) = \frac{\Delta H_i}{RT^2} dT + \frac{RT}{V_i} dP$
(۱۹-۳۰)	$d \ln \mu_i = -\frac{\Delta H_i}{RT^2} dT + \frac{RT}{V_i} dP$	(۱۹-۳۰)	$d \ln \mu_i = -\frac{\Delta H_i}{RT^2} dT + \frac{RT}{V_i} dP$
(۲۰-۳۰)	$-S dT + V dP = \sum x_i d\mu_i$	(۲۰-۳۰)	$-S dT + V dP = \sum x_i d\mu_i$
* معادلات کلی برای سیستم های مخلوط		* معادلات کلی برای سیستم های مخلوط	

این معادلات را می توان به صورت زیر نوشت * $\sum x_i = 1$ می باشد.

(۱۱-۳۰)	$d \left(\frac{RT}{G^E} \right) = -\frac{\Delta H}{RT^2} dT + \frac{RT}{\Delta V} dP$	(۷-۳۰)	$d \left(\frac{RT}{G^E} \right) = -\frac{\Delta H}{RT^2} dT + \frac{RT}{\Delta V} dP + \sum (\ln \gamma_i) dn_i$
(۱۰-۳۰)	$d \ln \phi = \frac{\Delta H'}{RT^2} dT - \frac{RT}{\Delta V'} dP$	(۸-۳۰)	$d \ln \phi = \frac{\Delta H'}{RT^2} dT - \frac{RT}{\Delta V'} dP + \sum (\ln \phi_i) dn_i$
(۹-۳۰)	$d \ln f = \frac{\Delta H''}{RT^2} dT + \frac{RT}{V} dP$	(۹-۳۰)	$d \ln f = \frac{\Delta H''}{RT^2} dT + \frac{RT}{V} dP + \sum (\ln f_i) dn_i$
(۸-۳۰)	$d \left(\frac{RT}{G} \right) = -\frac{\Delta H}{RT^2} dT + \frac{RT}{V} dP$	(۱۰-۳۰)	$d \left(\frac{RT}{G} \right) = -\frac{\Delta H}{RT^2} dT + \frac{RT}{V} dP + \sum \left(\frac{RT}{\mu_i} \right) dn_i$
(۷-۳۰)	$dG = -S dT + V dP$	(۱۱-۳۰)	$d(nG) = -nS dT + nV dP + \sum (\mu_i) dn_i$
* معادلات کلی برای سیستم های مخلوط		* معادلات کلی برای سیستم های مخلوط	

بنابراین توسط معادله (۱۷-۷) داریم

$$d\left(\frac{nG^E}{RT}\right) = -\frac{n\Delta H}{RT^2}dT + \sum (\ln \gamma_i d n_i) \quad (۷-۳۴)$$

معادلات (۳-۷) و (۴-۳) تا (۷-۳) در ربع بالا و سمت چپ n_1 خلاصه شده‌اند.

حالت‌های خاص معادله (۱-۳۴) روابط لازم وقتی که در معادلات (۳-۷) تا (۴-۳۴) $n_1 = 1$ و $n_2 = 0$ قرار دهیم، حاصل می‌شوند. این روابط در ربع بالا و سمت راست جدول ۱-۱ به صورت معادلات (۱۴-۶) و (۸-۳) تا (۱۱-۳) خلاصه شده‌اند.

حالت‌های خاص معادله (۲-۳۴) معادلاتی که در یک محلول با ترکیب ثابت خواص جزئی مولی را بهم مرتبط می‌کنند مثلاً به معادلاتی هستند که برای خواص محلول نوشته می‌شوند. پس با بررسی موضوع می‌توان معادلاتی شبیه معادلات (۱۴-۶) و (۸-۳) تا (۱۱-۳) به دست آورد. این معادلات در ربع پایین و سمت چپ جدول ۱-۱ به صورت معادلات (۱۲-۷) و (۱۲-۳) تا (۱۵-۳) خلاصه شده‌اند.

حالت‌های خاص معادله (۱۸-۷) ضریب dT و dP برای حالت‌های خاص معادله (۱۸-۷) با ضریب مربوطه در حالت‌های خاص معادله (۱-۳۴) همسان هستند. بنابراین با بررسی می‌توان شکل‌های مناسبی از معادله گیبس-دوهم را به دست آورد. معادلات در ربع پایین سمت راست جدول ۱-۱ به صورت معادلات (۱۶-۳) تا (۲۰-۳) خلاصه شده‌اند. یادآوری می‌شود که شکل دیگری از سمت راست معادله (۱۸-۲) از اتحاد زیر نتیجه می‌شود:

$$\sum (x_i d \ln \frac{f_i}{x_i}) = \sum (x_i d \ln f_i) - \sum (x_i d \ln x_i)$$

واضح است که

$$\sum (x_i d \ln x_i) = \sum \left(x_i \frac{dx_i}{x_i}\right) = \sum dx_i = 0$$

سودمندی زیاد معادلات موجود در جدول ۱-۱ در این است که این معادلات اجمالاً معرف اطلاعات قابل ملاحظه‌ای می‌باشند، به راحتی به حالت‌های خاص ساده می‌شوند و بسیار برای بررسی مشتقات جزئی و روابط میکروس را برای عبارات دیفرانسیل جزئی فراهم می‌کنند. برای مثال از معادله (۱۵-۳) مستقیماً داریم که

$$M \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T}\right)_{P,x} = -\frac{\Delta H_i}{RT^2} \quad \text{و} \quad \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P}\right)_{T,x} = \frac{\Delta V_i}{RT}$$

برای مثال دیگر، می‌توانیم معادله (۹-۳) را برای حالت استاندارد i خلاصه به کار ببریم:

دیفرانسیل گیری نسبت به دما چنین نتیجه می‌دهد

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial T}\right)_{P,x} = \left[\frac{\partial(G/RT)}{\partial T}\right]_{P,x} - \left[\frac{\partial(G'/RT)}{\partial T}\right]_{P,x}$$

در نتیجه معادله (۳-۳)، این معادله به صورت زیر ساده می‌شود

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial T}\right)_{P,x} = -\frac{H}{RT^2} + \frac{H'}{RT^2} = \frac{\Delta H'}{RT^2}$$

مشتق $\ln f$ نسبت به فشار مستقیماً از ترکیب معادلات (۱۴-۶) و (۱۲-۲) حاصل می‌شود:

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial P}\right)_{T,x} = \frac{V}{RT}$$

بعلاوه، وقتی $M = \ln f$ است، $M_i = \ln(f_i/x_i)$ ، حال معادله (۱۷-۷) چنین می‌شود:

$$d(\ln f) = \frac{n\Delta H'}{RT^2}dT + \sum \left(\ln \frac{f_i}{x_i} dn_i\right) \quad (۵-۲۴)$$

وقتی $M_i = \ln \phi_i$ نشان می‌دهد که $nM \equiv n \ln \phi$ است. از آنجا که $M = \ln(f/P)$ ، مشتق لازم را مطابق زیر به دست می‌آوریم:

$$\left(\frac{\partial \ln \phi}{\partial T}\right)_{P,x} = \left[\frac{\partial \ln(f/P)}{\partial T}\right]_{P,x} = \left(\frac{\partial \ln f}{\partial T}\right)_{P,x} = \frac{\Delta H'}{RT^2}$$

$$\left(\frac{\partial \ln \phi}{\partial P}\right)_{T,x} = \left(\frac{\partial \ln f}{\partial P}\right)_{T,x} - \left(\frac{\partial \ln P}{\partial P}\right)_{T,x} = \frac{V}{RT} - \frac{1}{P} = \frac{-\Delta V'}{RT}$$

حال معادله (۱۷-۷) به صورت زیر درمی‌آید

$$d(\ln \phi) = \frac{n\Delta H'}{RT^2}dT - \frac{n\Delta V'}{RT}dP + \sum (\ln \phi_i dn_i) \quad (۶-۳)$$

برای $M_i = \ln \gamma_i$ داریم که (۹-۷) و (۱۰-۷) که شکلی از معادله گیبس-دوهم است، چنین نتیجه می‌دهد

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

و از معادله (۹-۷)

$$\left[\frac{\partial(G^E/RT)}{\partial P}\right]_{T,x} = \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial G^E}{\partial P}\right)_{T,x} = \frac{V^E}{RT} = \frac{\Delta V}{RT}$$

اگر M را تابع بدون بسند G/RT بگیریم، $nM \equiv nG/RT$ در همین حال
 به رابطه‌ای برای مشتق $[\partial(G/RT)/\partial T]_{P,x}$ نیاز داریم. این رابطه به صورت زیر تعیین
 می‌گردد:

$$H = G + TS$$

و از معادله (۱۸-۶)،

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

پس براین

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

ولی اتحاد ریاضی زیر را در دست داریم:

$$\left[\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right]_{P,x} = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,x} - \frac{G}{T^2} = -\frac{1}{T^2}\left[G - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,x}\right]$$

مقایسه آخرین جمله در کرشه با معادله اخیر برای H نشان می‌دهد که

$$\left[\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right]_{P,x} = \frac{-H}{T^2} \quad (د-۳)$$

این معادله، معادله گیبس-هلمهولتز است.

از معادله (۱۷-۶) مشتق مربوطه نسبت به فشار را داریم

$$\left[\frac{\partial(G/RT)}{\partial T}\right]_{T,x} = \frac{1}{RT}\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,x} = \frac{V}{RT}$$

پس براین معادله (۱۷-۷) چنین می‌شود

$$d\left(\frac{nG}{RT}\right) = \frac{-nH}{RT^2}dT + \frac{nV}{RT}dP + \sum\left(\frac{H_i}{RT}dn_i\right) \quad (۴-۳)$$

برای $nM \equiv n \ln f$ مشتق $\ln f$ نسبت به T و P را لازم داریم. رابطه‌ای برای
 $\ln f$ از معادله (د-۳) به دست می‌آید:

$$\ln f = \frac{G}{RT} - \frac{G^0}{RT} + \ln P$$

$$dM = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{P,x} dT + \left(\frac{\partial M}{\partial P}\right)_{T,x} dP + \sum(M_i dx_i)$$

این معادله دارای این محدودیت است که $\sum x_i = 1$ و $\sum dx_i = 0$. البته این معادله
 نسبت به معادله (۱۷-۷) جامعیت کمتری دارد، زیرا وابستگی متقابل x_i ها از آن دسته
 عملیات ریاضی که نیاز به استقلال متغیرها دارند، جلوگیری می‌کند. قتی که هر x_i ثابت
 است، می‌توانند هنگامی که جسم خالص یا ترکیب یک محلول ثابت است، برای هر i ،
 $dx_i = 0$ می‌باشد و

$$dM = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{P,x} dT + \left(\frac{\partial M}{\partial P}\right)_{T,x} dP \quad (۱-۳)$$

به علاوه، می‌توانیم این اصل کلی را به کار ببریم که هر معادله برای محلولی با ترکیب ثابت
 یک معادله مشابه دارد که خواص جزئی مولی مربوط به اجزاء را در محلولی با ترکیب
 ثابت به یکدیگر مرتبط می‌کند. بنابراین

$$dM_i = \left(\frac{\partial M_i}{\partial T}\right)_{T,x} dT + \left(\frac{\partial M_i}{\partial P}\right)_{T,x} dP \quad (۲-۳)$$

جارت دیگری که از کلیت بسیار زیادی برخوردار است، معادله گیبس-دوهم، معادله
 (۱۸-۷) می‌باشد:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{P,x} dT + \left(\frac{\partial M}{\partial P}\right)_{T,x} dP = \sum(x_i dM_i) \quad (۱۸-۷)$$

شکل معادله‌ای برای معادله (۱۸-۷) از ضرب کردن هر جمله در n به دست می‌آید:

$$\left[\frac{\partial(nM)}{\partial T}\right]_{P,n} dT + \left[\frac{\partial(nM)}{\partial P}\right]_{T,n} dP = \sum(n_i dM_i)$$

تمام معادلات (۱۷-۷)، (۱۸-۷)، (د-۳)، (۲-۳) و (۱۸-۷) به عنوان ضرب dT و
 dP حاوی مشتقات جزئی خاصیت M یا M_i نسبت به T و P هستند. می‌خواهیم
 این معادلات را در حالات خاصی که مستقیماً در مورد تعدادی از توابع ترمودینامیکی به کار
 می‌روند، به دست آوریم. دهم مورد ضرایب مشتقات جزئی را توسط روابطی که آسانتر
 تعیین می‌شوند، جایگزین می‌کنیم.

حالت‌های خاص معادله (۱۷-۷) وقتی $nM \equiv nG$ ، حالت خاص معادله (۱۷-۷)
 مستقیماً توسط معادله (۳-۷) به دست می‌آید:

$$d(nG) = -(nS)dT + (nV)dP + \sum(\mu_i dn_i) \quad (۳-۷)$$

که در آن $\mu_i \equiv \bar{G}_i$.

بنابراین به عنوان یک خاصیت جزئی مولی $\ln(f_i/x_i)$ به $\ln f$ مرتبط می گردد. به طور
مسا به $\ln \hat{\phi}_i$ مر بوط می شود. پس کاربرد معادله (۹-۷) به ما اجازه می دهد که
چنین بنویسیم:

$$\ln f = \sum x_i \ln \frac{f_i}{x_i} \quad (۷-۲۰)$$

$$\ln \phi = \sum x_i \ln \hat{\phi}_i \quad (۸-۲۰)$$

از آنجا که f_i و $\hat{\phi}_i$ خود به عنوان خواص جزئی مولی به f و ϕ مرتبط نمی شوند، علاقت
(۸) به جای خط تیره در بالای آنها به کار می رود.
مقادیر ضریب فورگاسیته مخلوط با استفاده از داده های PVT برای مخلوط تعیین
می شوند. اگر معادله (۱۴-۶) به دمای ثابت محدود شود، به صورت زیر درمی آید:

$$dG = V dP \quad (x \text{ ثابت})$$

ترکیب این معادله با معادله (د ۱-۲) چنین نتیجه می دهد

$$RT d \ln f = V dP \quad (x \text{ ثابت}, T)$$

از دیفرانسیل گیری لگاریتمی معادله (د ۳-۲):

$$d \ln f = d \ln \phi + \frac{dP}{P}$$

با حذف $d \ln f$ از دو معادله اخیر داریم

$$d \ln \phi = \frac{PV dP}{RT P} - \frac{dP}{P} \quad (x \text{ ثابت}, T)$$

از آنجا که $Z = PV/RT$ ، این معادله به صورت زیر ساده می شود

$$d \ln \phi = (Z-1) \frac{dP}{P} \quad (x \text{ ثابت}, T)$$

انتگرال گیری از حالت $P=0$ ، که در آن $\phi=1$ است، تا حالتی که فشار در آن P است
چنین نتیجه می دهد

$$\ln \phi = \int_0^P (Z-1) \frac{dP}{P} \quad (x \text{ ثابت}, T) \quad (۹-۲۰)$$

اگر گاز از معادله (۲۷-۳) یعنی ساده ترین شکل معادله ویریاک پیروی کند، داریم

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

$$\ln \phi = \int_0^P \frac{BP}{RT} \frac{dP}{P} = \frac{B}{RT} \int_0^P dP$$

و

$$\ln \phi = \frac{BP}{RT} \quad (۱۰-۲۰)$$

برای جزء ۱ در یک مخلوط دوتایی معادله (د ۶-۲) چنین می شود

$$\ln \hat{\phi}_1 = \left[\frac{\partial (\ln \phi)}{\partial n_1} \right]_{T, P, n_2}$$

چون از معادله (د ۱۰-۲۰) داریم

$$n \ln \phi = \frac{nBP}{RT}$$

مستقیماً نتیجه می گیریم که:

$$\ln \hat{\phi}_1 = \frac{P}{RT} \left[\frac{\partial (nB)}{\partial n_1} \right]_{T, P, n_2}$$

معادله فوق معادله ای است که با روشی متفاوت در مثال ۲۲-۷ به دست آمد.

۳-۵ معادلات کلی برای انرژی آزاد گیبس و توابع مربوطه

معادله (۱۷-۷) یک رابطه خاصیت بسیار کلی برای سیستمهای سیال همگن می باشد:

$$d(nM) = n \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{P, x} dT + n \left(\frac{\partial M}{\partial P} \right)_{T, x} dP + \sum (M_i dn_i) \quad (۱۷-۷)$$

در اینجا هدف ما این است که M را به نوبت معرف توابع ترمودینامیکی مختلفی که مستقیماً
به انرژی آزاد گیبس مربوط می شوند، بگیریم. معادله (۱۷-۷) در کلی ترین مورد یک سیستم
باز متشکل از n مول به کار می رود، در نتیجه چندین معادله با کاربردهای محدود به سهولت
به دست می آیند. معادله (۱۷-۷) را ابتدا می توان برای $1(mol)$ محلول نوشت؛ چنانچه

$$n = 1 \quad \text{و} \quad n_i = x_i$$

سیس معادله (۱۷-۷) چنین می شود

رابطه دیگر برای $\bar{G}_i - \bar{G}_i'$ را می توان از انتگرال گیری مستقیم ماده (۳۱-۷) برای همان تغییر حالت محلول، به دست آورد. این کار چنین نتیجه می دهد:

$$\bar{G}_i - \bar{G}_i' = RT \ln f_i - RT \ln f_i'$$

برای یک گاز ایده آل فوگاسیته یک جزء برابر فوگاسیته است، یعنی $f_i = x_i P$ ، بنابراین

$$\bar{G}_i - \bar{G}_i' = RT \ln f_i - RT \ln x_i P$$

یا

$$\bar{G}_i - \bar{G}_i' = RT \ln \frac{f_i}{x_i P} - RT \ln P$$

از معایسه این معادله با معادله قبلی برای $\bar{G}_i - \bar{G}_i'$ داریم

$$\ln \frac{f_i}{x_i} = \left[\frac{\partial(n \ln f)}{\partial n_i} \right]_{T, P, n_j} \quad (۵-۲)$$

معادله زیر یک اتحاد ریاضی است

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

تفاضل سمت چپ و راست این اتحاد از سمتهای متناظر در معادله (۵-۲) چنین نتیجه می دهد

$$\ln \frac{f_i}{x_i P} = \left[\frac{\partial(n \ln f/P)}{\partial n_i} \right]_{T, P, n_j}$$

از نظر تعاریف معادلات (۳۶-۷) و (۳۳-۲)، این معادله چنین می شود:

$$\ln \phi_i = \left[\frac{\partial(n \ln \phi)}{\partial n_i} \right]_{T, P, n_j} \quad (۶-۲)$$

دقتی مشخصات زیر برقرار باشد، شکل مساوات (۵-۲) و (۶-۲) دقیقاً با شکل معادله (۷-۷) یکی می شود:

خاصیت جزئی مولی	خاصیت محلول
M_i	M
$\ln(f_i/x_i)$	$\ln f$
$\ln \hat{\phi}_i$	$\ln \phi$

می شود. دو معادله شبیه معادلات (۷-۷) و (۳۵-۷) عبارت اند از:

$$dG = RT d \ln f \quad (\text{ثابت } T) \quad (۱-۲)$$

که در آن G انرژی آزاد مولی گسیس محلول، و

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{f}{P} = 1 \quad (۲-۲)$$

همان طور که در مورد یک جسم خالص چنین است، برای یک گاز ایده آل فوگاسیته با فشار برابر است.

بنابراین سه فوگاسیته وجود دارد. یکی برای جسم خالص، یکی برای یک جزء در محلول، و یکی برای محلول. هم f و هم f' برای یک محلول، در ترکیب حقیقی خود در $1 = f'$ برابر f می شوند. به طور مشابه، ضریب فوگاسیته ϕ ، $\hat{\phi}$ و ϕ وجود دارند، فوگاسیته محلول توسط رابطه زیر تعریف می شود:

$$\phi = \frac{f}{P} \quad (۳-۲)$$

حال هدف ما این است که نشان دهیم برای یک محلول چگزنه f به فوگاسیته اجزاء، و چگزنه ϕ به $\hat{\phi}$ ها مرتبط است. اولین قدم انتگرال گیری معادله (د ۱-۲) برای تغییر حالت فرضی از حالت گاز ایده آل به حالت حقیقی محلول در همان دما، فشار و ترکیب می باشد؛ حاصل این کار عبارت است از

$$G - G' = RT \ln f - RT \ln P \quad (۴-۲)$$

که در جمله آخر f' با P جایگزین شده، زیرا برای یک گاز ایده آل فوگاسیته برابر فشار است. ضریب کردن این معادله در تعداد مولها n چنین نتیجه می دهد:

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

حال نسبت به n در T, P و n_j ثابت دiferansiel می گیریم:

$$\left[\frac{\partial(nG)}{\partial n_i} \right]_{T, P, n_j} - \left[\frac{\partial(nG')}{\partial n_i} \right]_{T, P, n_j} = RT \left[\frac{\partial(n \ln f)}{\partial n_i} \right]_{T, P, n_j} - RT \ln P$$

طبق معادله (۷-۷) دو جمله اول صرف انرژیهای آزاد مولی گسیس می باشند؛ بنابراین

$$\bar{G}_i - \bar{G}_i' = RT \left[\frac{\partial(n \ln f)}{\partial n_i} \right]_{T, P, n_j} - RT \ln P$$

$$x_1 + x_2 + \dots + x_i + \dots + x_N = 1$$

و می‌توانیم یک جزء مولی را به عنوان متغیر وابسته و بقیه $N-1$ جزء مولی را به عنوان متغیرهای مستقل در نظر بگیریم. بنابراین خاصیت مولی M یک محلول در T و P ثابت را می‌توان تابعی از این $N-1$ جزء مولی در نظر گرفت، می‌توانیم چنین بنویسیم:

$$M = m(x_1, x_2, \dots, x_{i-1}, x_{i+1}, \dots, x_N) \quad (P \text{ ثابت})$$

x_i را به عنوان کسر مولی وابسته برای حذف انتخاب کرده‌ایم. در ریاضیات داریم:

$$dM = \sum_k \left[\left(\frac{\partial M}{\partial x_k} \right)_{T, P, x_i} dx_k \right] \quad (P \text{ و } T \text{ ثابت})$$

که در آن k معرف هر جزء به غیر از i ($k \neq i$) است، و زیورند i نشان می‌دهد که مشتق موضعی که تمام اجزاء به غیر از i و k ($i \neq k$) ثابت نگهداشته شده‌اند، گرفته شده است. تقسیم کردن این معادله بر dx_i با محدودیت ثابت بودن n_j ($j \neq i$) نتیجه می‌دهد:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} = \sum_k \left[\left(\frac{\partial M}{\partial x_k} \right)_{T, P, x_i} \left(\frac{\partial x_k}{\partial n_i} \right)_{n_j} \right] \quad (۷-۱۰)$$

از تعریف کسر مولی، $x_k = n_k/n$ ، بنابراین

$$\left(\frac{\partial x_k}{\partial n_i} \right)_{n_j} = -\frac{n_k}{n^2} \left(\frac{\partial n}{\partial n_i} \right)_{n_j} + \frac{1}{n} \left(\frac{\partial n_k}{\partial n_i} \right)_{n_j}$$

ولی، اولین مشتق جزئی درست راست برابر واحد بوده، و مشتق دوم صفر است. بنابراین

$$\left(\frac{\partial x_k}{\partial n_i} \right)_{n_j} = -\frac{n_k}{n^2} = -\frac{x_k}{n}$$

جایگزینی این مشتق در معادله (۷-۱۰)، آن را به صورت زیر ساده می‌کند:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} = -\frac{1}{n} \sum_k \left[x_k \left(\frac{\partial M}{\partial x_k} \right)_{T, P, x_i} \right]$$

ترکیب این نتیجه با معادله (۷-۱۰) معادله نهایی را می‌دهد:

$$M_i = M - \sum_{k \neq i} \left[x_k \left(\frac{\partial M}{\partial x_k} \right)_{T, P, x_i \neq i, k} \right] \quad (۷-۱۱)$$

۷-۲ فوکاسیته یک محلول و رابطه آن با فوکاسیته اجزاء
فوکاسیته یک محلول یا مخلوط به همان صورت فوکاسیته یک جسم خالص تعریف

متم فصل ۷

۷-۱ معادله خاصیت جزئی مولی
معادله تعریف کننده یک خاصیت جزئی مولی توسط معادله (۷-۷) داده می‌شود:

$$M_i = \left[\frac{\partial (nM)}{\partial n_i} \right]_{T, P, n_j} \quad (۷-۷)$$

ابتدا مشتق را بسط می‌دهیم:

$$M_i = M \left(\frac{\partial n}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} + n \left(\frac{\partial M}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j}$$

ولی

$$\left(\frac{\partial n}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} = \left[\frac{\partial (n_1 + n_2 + \dots + n_i + \dots)}{\partial n_i} \right]_{T, P, n_j} = 1$$

بنابراین

$$M_i = M + n \left(\frac{\partial M}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} \quad (۷-۸)$$

کسرهای مولی یک محلول N جزئی مشمول این محدودیت که جمع آنها برابر واحد

است می‌باشد، یعنی،