HARVEST 32

«ترمو - مقدمات»

$T^{(K)} = T^{(°C)} + 273.15$

$T^{(°R)} = T^{(°F)} + 459.67$

$T^{(°F)} = 1.8T^{(°C)} + 32$

$T^{(°R)} = 1.8T^{(K)}$

$\Delta T^{(K)} = \Delta T^{(°C)}$

$\Delta T^{(°R)} = \Delta T^{(°F)}$

$0^{°C} = 32^{°F}$

$100^{°C} = 212^{°F}$

- انواع خواص
  - شدتی (متمرکز - Intensive) : مستقل از مقدار ماده
  - مقداری (غیرمتمرکز - Extensive) : وابسته : مقدار ماده
- انواع توابع
  - نقطه‌ای (حالت - point function) : فقط شرایط سیستم توی اون نقطه
  - مسیر (فرآیندی - path function) : نقاط ابتدا و انتهای فرآیند و همینطور مسیر
- توابع نقطه‌ای، خودشون، دیفرانسیل‌شون و انتگرال‌شون، یه خاصیت سیستمه
- توی فرآیندهای سیکلی، تغییر توابع نقطه‌ای صفره ($\oint dX = 0$)

- انرژی کل ذخیره شده

$E = E_k + E_p + U = \frac{1}{2}mV^2 + mgh + U$ (J)

به ازای واحد جرم: $e = e_k + e_p + u = \frac{1}{2}V^2 + gh + u = \frac{E}{m}$ (J/kg)

- انواع دبی
  - دبی جرمی ($\dot{m}$) :
  - دبی حجمی (Q) :

$(\dot{m} = \rho Q)$ $\quad \dot{m} = \rho u A$

$Q = uA$

- فرآیند برگشت پذیر
  - شرط مکانیکی: $|W_{رفت}| = |W_{برگشت}|$
    - واسه برقراری این باید مقدار نیروی محرک و مقاوم باهم برابر باشن که واسه همین باید نیروی اصطکاک از بین بره و واسه همین هم باید فرآیندمون خیلی کند انجام شه
  - شرط حرارتی:
    - فرآیند مورد نظر هیچ تأثیری روی دمای سیستم و محیط نزاره
    - واسه این باید اختلاف دمای سیستم و محیط، خیلی کم باشه (در حد dT)
  - ویژگی هاشون: از حالت تعادل فاصله نمی‌گیرن - حالت ایده‌آل محسوب میشن و بالاترین راندمان رو دارن - واقعی نیستن

| تراکم / انبساط $\Rightarrow$ | $\Delta V<0$ / $\Delta V>0$ $\Rightarrow$ | $W<0$ / $W>0$ $\Rightarrow$ | کار روی سیستم / کار توسط سیستم |

- کار انبساط و تراکم
  - توی حالت کلی: $\delta W = P_{ext}\cdot dV$
  - واسه برگشت پذیر: $\delta W = P\,dV$

$\Rightarrow W = \int P\,dV$

- کار کشسانی فنر
  - حالت کلی: $\delta W = F_{ext}\cdot dx$
  - قانون هوک: $\delta W = k_s x\,dx$

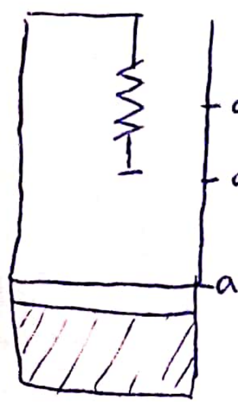
$\xRightarrow{\int} W = \frac{1}{2}k_s(x_2^2 - x_1^2)$

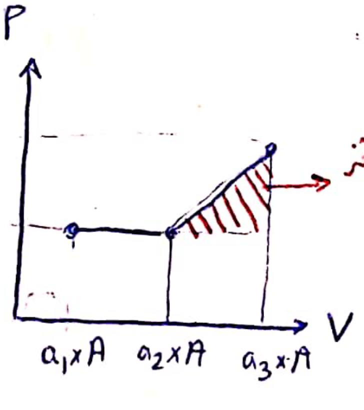
- فرآیند انبساط آزاد (یا انبساط در خلاء، آدیاباتیک)
  - وقتی گازی رو با یه شیر از خلاء جدا کنیم
  - ΔV داریم ولی $W=0$
  - گاز ایده‌آل $\Delta T = 0$
  - $\Delta V = 0$
  - برگشت ناپذیره $\Delta S > 0$

- قضیه‌ی غواص:

$P_f = P_m - P_d \quad , \quad P_d = P_0 + \rho g h$

فشار فشارسنج، فشار مخزن غواص، فشار دریا، فشار سطح دریا، عمق





کار مربوط به فنر $= W = \frac{1}{2}k\,\Delta x^2 = \frac{1}{2}k\left(\frac{\Delta V}{A}\right)^2$

- اگه بجای فنر، گیره بود ← روابط گاز ایده‌آل

کار شناوری: $W = \int_0^{L_f} \gamma_f A x\,dx$

HARVEST 33

« ترمو - روابط ترمو »

$$\begin{cases} H = U + PV \\ G = H - TS \\ A = U - TS \end{cases} \Longrightarrow \begin{cases} dU = TdS - PdV \\ dH = TdS + VdP \\ dG = -SdT + VdP \\ dA = -SdT - PdV \end{cases} \Longrightarrow \begin{cases} U = f(S,V) \\ H = f(S,P) \\ G = f(T,P) \\ A = f(T,V) \end{cases}$$

$\delta W = -dA \longleftarrow dA = -SdT - PdV$

$\boxed{\begin{matrix} SUV \\ PSH \\ PTG \\ ATV \end{matrix}}$

→ $\underline{P, V}$ و $\underline{T, S}$

→ $\underline{A, G, H, U}$ سمت چپ

→ از پارامترهای سمت راست، اینا رو میخوان

→ T و V منفی دارن

$$\begin{cases} T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P \\ P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T \\ V = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T \\ S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V \end{cases}$$

→ مثلا برای T می‌ریم سراغ ادنایی که توی اسمشون T ندارن ولی جهت‌شون رو دارن، میشه $\left(\frac{\partial\ \text{پارامتر اصلی}}{\partial T\ \text{ادنایی جهت}}\right)$

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

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

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

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

1. جای پارامتر زیر کسر رو با پارامتر ثابت عوض کنی
2. جای پارامتر صورت کسر با اونی که منفیت رو برداره
± هر وقت T و V پارامتر ثابت بودن منفی داریم
* پارامتر صورت کسر و ثابت باید جفت هم باشن

$$u = f(T,v) \Longrightarrow du = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv \Longrightarrow du = C_v dT + \left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v - P\right] dv, \quad \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v = C_v$$

$$h = f(T,P) \Longrightarrow dh = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T dP \Longrightarrow dh = C_p dT + \left[v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P\right] dP, \quad \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P = C_p$$

- کی $du = C_v dT$ میشه؟ هم حجم - $v_1 = v_2$ - گاز ایده‌آل - سیال تراکم ناپذیر ($dv = 0$)
- کی $dh = C_p dT$ میشه؟ فشار ثابت - $P_1 = P_2$ - گاز ایده‌آل

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

- ضریب انبساط حجمی (β) $\left[\frac{1}{K}\right]$:
  - تعریف: $\beta = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{-1}{\rho}\left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial \ln \rho}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial \ln V}{\partial T}\right)_P$
  - مقدارش:
    - واسه اکثر مواد و آب بالای $4^\circ C$: $\beta > 0$ (یعنی با افزایش دما، حجم زیاد میشه)
    - واسه آب زیر $4^\circ C$: $\beta < 0$

- ضریب تراکم پذیری هم‌دما (k):
  - تعریف: $k = \frac{-1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$
  - مقدارش همیشه مثبت: $k > 0$
    - $\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T < 0$ ($\downarrow$ حجم، $\uparrow P$)

- واسه گازهای ایده‌آل ← $\beta = \frac{1}{T}, \ k = \frac{1}{P}$
- واسه سیالات تراکم ناپذیر ← $\beta = k = 0$

$$V = f(T,P) \Rightarrow dV = \beta V dT - kV dP \longrightarrow w = \int P dV = \int P V(\beta dT - k dP)$$

(معروف‌ه) اگه حجم ثابت باشه، $dV = 0 \Longrightarrow \beta V dT = kV dP \Longrightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{\beta}{k} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$

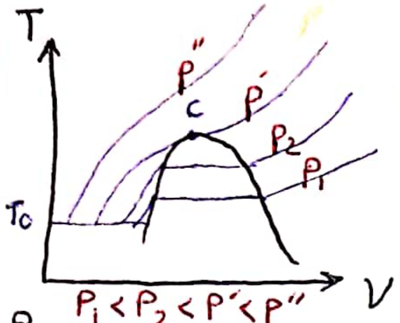
$$\begin{cases} \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = V(1 - \beta T) \\ \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\beta V \\ \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = V(-\beta T + kP) \end{cases} \xrightarrow[\beta = \frac{1}{T},\ k = \frac{1}{P}]{\text{گاز ایده‌آل}} \begin{cases} \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = 0 \\ \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \frac{-V}{T} \\ \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = 0 \\ H, U = f(T) \\ S = g(T,P) \end{cases} \xrightarrow[\beta = k = 0]{\text{سیال تراکم ناپذیر}} \begin{cases} \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = V \\ \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = 0 \\ \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = 0 \\ S, U = f(T) \\ H = g(T,P) \end{cases}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -1$$

HARVEST 39

« ترمو - خواص مواد خالص و بررسی معادلات حالت »

① خواص مواد خالص



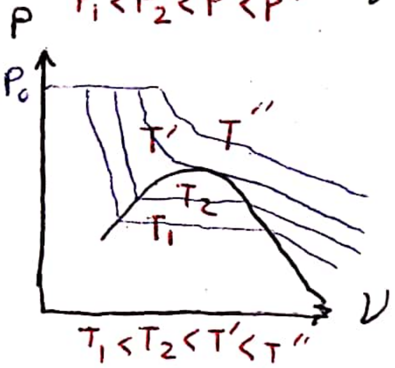
$P_1 < P_2 < P' < P''$

ـ نقطه بحرانی ← داده آب:
$T_c = 374.14\ ^\circ C$
$P_c = 22.09\ MPa$
$v_c = 0.003155\ m^3/kg$
ـ یه نقطه عطفه
ـ توی کشش سطحی بین فازهای مایع و بخار صفره

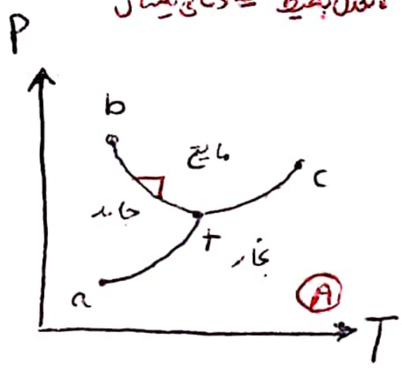
تعادل با محیط = دمای یکسان

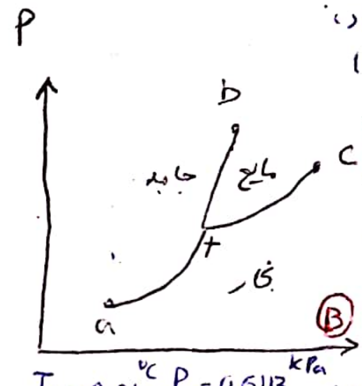
$$x = \frac{m_g}{m_f + m_g}, \quad M = xM_g + (1-x)M_f = M_f + xM_{fg}$$

$$x = \frac{M - M_f}{M_g - M_f}$$



$T_1 < T_2 < T' < T''$





Ⓐ موادی که در حین انجماد افزایش حجم دارن (مثل آب)
آب توی ارتفاعات ($\uparrow P$)، توی دمای پایین تری یخ می زنه

Ⓑ موادی که در حین انجماد کاهش حجم دارن

ـ نقطه سه گانه ← داده آب: $T_t = 0.01\ ^\circ C,\ P_t = 0.613\ kPa$

ـ معادله کلازیوس کلاپیرون ← فقط واسه تبخیر (و هم توی تصعید)

$$\frac{dP^{sat}}{dT} = \frac{\Delta h^{vap}}{T \cdot v_g} = \frac{\Delta h^{vap}}{RT^2/P^{sat}}$$

ـ آنتالپی نهان تبخیر (Δh^{vap}) ← با افزایش دما کم می شه (در نقطه بحرانی) ← صفر

$$\ln \frac{P_2^{sat}}{P_1^{sat}} = \frac{-\Delta h^{vap}}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$: توی محدوده کوچکی از دما

ـ معادله کلاپیرون ← واسه هر تغییر فازی جواب

$$\frac{dP^{sat}}{dT} = \frac{\Delta s^{\alpha\beta}}{\Delta v^{\alpha\beta}} = \frac{\Delta h^{\alpha\beta}}{T \cdot v^{\alpha\beta}}, \quad \Delta s^{\alpha\beta} = \frac{\Delta h^{\alpha\beta}}{T}$$

اگه واسه انجماد بنویسیم، شیب منفی دار توجیه می کنه

$$R = 8.314\ \frac{J}{mol.K} = 82.06\ \frac{atm.cm^3}{mol.K} = 0.082\ \frac{atm.lit}{mol.K} = 1.987\ \frac{cal}{mol.K}$$

② معادلات حالت

ـ معادله ویریال:
صورت 1 (فشاری):

[illegible] [illegible]

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

صورت 2 (حجمی):

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

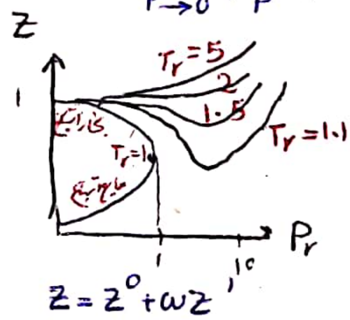
(اگه بخوایم از دو تا ترم استفاده کنیم، از جمله
(~ ~ ~ 3 تا ~ ~ ~)

$$B' = \frac{B}{RT}, \quad C' = \frac{C - B^2}{(RT)^2}, \quad D' = \frac{D - 3BC + 2B^3}{(RT)^3}, \quad B' = \lim_{P \to 0}\left(\frac{Z-1}{P}\right), \quad C' = \lim_{P \to 0}\left(\frac{\frac{Z-1}{P} - B'}{P}\right)$$

ـ ضریب بی مرکزی:

$$\omega = \log P_r^{sat}\Big|_{\text{گاز نجیب}} - \log P_r^{sat}\Big|_{\text{گاز مورد نظر}}$$

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



ـ اصل حالات متناظر دو پارامتری
$Z_c = 0.29$
واسه گازهای نجیب صادقه

ـ روابط پیتزر

$$Z = 1 + \frac{BP}{RT} = 1 + \hat{B}\frac{P_r}{T_r}$$

$$\hat{B} = \frac{BP_c}{RT_c} = B^0 + \omega B^1$$

ـ اصل حالات متناظر سه پارامتری:

$$Z = Z^0 + \omega Z^1$$

ـ اگه
$Z < 1$: جاذبه بین مولکولی > دافعه بین مولکولی
$Z > 1$: ~ ~ ~ < ~ ~

ـ دمای بویل (T_B)
$T_r = 2.5$
توی این فشار گاز حقیقی مشابه گاز ایده آله
درکل

$$\lim_{P \to 0}\left(\frac{\partial Z}{\partial P}\right)_{T_B} = \begin{vmatrix} 0 \\ B' \end{vmatrix}$$

ویریال ($B' = 0$)

@ T_B, $Z = 1$

ـ برای دمای بویل vdW، SRK، PR : $T_B = \frac{a}{bR}$

ـ حجم پسماند (α)

$$\alpha = V^R = V^{ideal} - V^{real} = \frac{RT}{P} - V$$

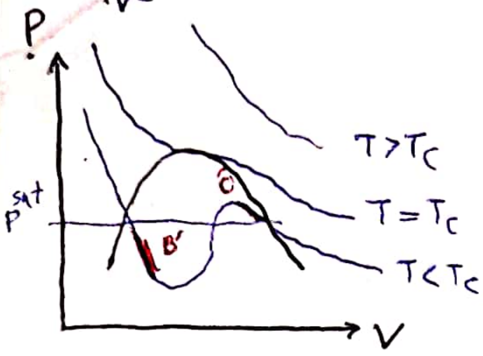
$$\alpha = -RT \lim_{P \to 0}\left(\frac{\partial Z}{\partial P}\right)_T$$

$$\alpha\big|_{T_B} = 0$$

ـ معادله حالت واندروالس ـــ

$$\left(P+\frac{a}{V^2}\right)(V-b)=RT \quad \underline{\text{or}} \quad V^3-\left(b+\frac{RT}{P}\right)V^2+\frac{a}{P}V-\frac{ab}{P}=0$$

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



$B' \rightarrow$ superheated liq. (تأخیر در جوشش)

$C' \rightarrow$ subcooled vap. (تأخیر در میعان)

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T_c}=0 \quad , \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T_c}=0$$

$$T_B=\frac{a}{bR}=\frac{27}{8}T_c=3.375\,T_c$$

$$V_c=3b \,, \quad a=\frac{27}{64}\cdot\frac{R^2T_c^2}{P_c} \,, \quad b=\frac{RT_c}{8P_c} \,, \quad Z_c=3/8$$

ـ فرم ویریالی اش :

$$Z=1+\frac{b-a/RT}{V}+\frac{b^2}{V^2}+\cdots$$

ـ مخزن غیرعایق و خروج جرم به آرامی ← دما ثابت

ـ ~ صلب ——— ← $\uparrow V$

«ترمو – قانون اول ترمو و محاسبه W و Q»

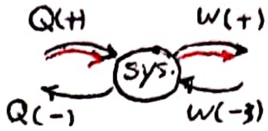
① قانون اول ترمو

- واسه‌ی سیستم بسته

① $\oint \delta Q = \oint \delta W$, $\Delta U_{cycle}=\Delta H_{cycle}=\Delta S_{cycle}=0$

② $Q-W = m(u_2+e_{k2}+e_{p2})-m(u_1+e_{k1}+e_{p1})$

③ $\Delta E_{sys}+\Delta E_{sur}=0$



$E=U+E_k+E_p$

- واسه‌ی سیستم باز : $Q-W=m_e(h_e+e_{ke}+e_{pe})-m_i(h_i+e_{ki}+e_{pi})+m_2(u_2+e_{k2}+e_{p2})-m_1(u_1+e_{k1}+e_{p1})$

- نکات :

جریان پایا : $\frac{dE}{dt}=0 \Rightarrow m_1=m_2 \Rightarrow \sum m_i=\sum m_e$ ،

سیستم عایق یا فرآیند آدیاباتیک : $Q=0$

فرآیند به آرامی انجام شد : $T=cte$

حرکت سیال توی لوله یا مخزن صلب : $W=0$

گرم کن برقی : $Q>0$ ، همزن : $W<0$

انواع کار ،
- $W=\int PdV = P(V_2-V_1)$
- مساحت زیر منحنی توی نمودار P-V
- توی مدار : $W=VI=RI^2$

آنتالپی گاز ایده‌آل : $h_i=u_i+P_iv_i=u_i+RT_i$

$C_v=\frac{R}{\gamma-1}$, $C_p-C_v=R$, $\frac{C_p}{C_v}=\gamma$

$\gamma-1=\frac{R}{C_v}$, $\frac{\gamma-1}{\gamma}=\frac{R}{C_p}$

شدت جریان جرمی : $\dot m=\rho u A$, $\Delta h=C_p\Delta T$

حرارت مبادله شده توی شتی : $Q=\frac{1}{2}P_1V$, $T_2=\gamma T_i$

② فرآیندهای حالت پایا

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

- نازل و دیفیوزر ← معمولن : $Q=0$, $W=0$
- توربین ← حتی اگه ایزوله نشه ، بازم می‌شه بیخیال اتلاف حرارتی شد $(Q=0)$ ؛ کار تولید می‌کنه $(W>0)$
- پمپ و کمپرسور ← کار روانجام می‌دن $(W<0)$
- مبدل حرارتی ← $Q=0$ ، $W=0$ ، رابطه‌ی اصلی توش : $\sum m_ih_i=\sum m_eh_e$
- اختناق ← کاهش فشار آنی سیال ، $Q=0$ ، $W=0$ ، $\Delta h=0$ (آنتالپی ثابته) ← اگه گاز مون ایده‌آل باشه : $\Delta T=0$ ، $\Delta h=C_p\Delta T$

$\mu_{JT}=\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_h=\frac{V-T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{-C_p}$, $\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T=-C_p\cdot\mu_{JT}$

μ_{JT} ← اگه صفر شد یعنی گاز مون ایده‌آله ؛ همیشه مثبته (بجز هیدروژن و هلیوم)

• دمای وارونگی (دمای ژول / $T_{inv}=T_J$) ، دمایی که μ_{JT} رو صفر کنه / واسه‌ی گازی با معادله حالت واندروالس : $T_{inv}=\frac{2a}{bR}=2T_B$

③ محاسبه‌ی W و Q توی فرآیندهای برگشت پذیر واسه‌ی گاز ایده‌آل

- فرآیند ایزوترم : $n=1$

$W=\int PdV \xrightarrow[\text{گاز ایده‌آل}]{PV=nRT} W=nRT\ln\frac{V_2}{V_1}=nRT\ln\frac{P_1}{P_2}$, $nRT=P_1V_1=P_2V_2$

$T=cte \Rightarrow \Delta U=0 \Rightarrow Q=W$

- فرآیند آدیاباتیک (آیزنتروپیک) ← یا مخزن یا سیلندر عایق ؛ برگشت پذیر هم هست $n=\gamma$

$Q=0$, $\Delta U=nC_v\Delta T$

$\Delta U=-W \xrightarrow[C_v=\frac{R}{\gamma-1}]{} W=\frac{nR(T_1-T_2)}{\gamma-1}=\frac{P_1V_1-P_2V_2}{\gamma-1}$

- فرآیند پلی تروپیک : $(PV^n=cte)$

$W=\frac{P_1V_1-P_2V_2}{n-1}=\frac{1-\gamma}{n-1}\Delta U$, $Q=\left(C_v-\frac{R}{n-1}\right)\Delta T=C_v\frac{n-\gamma}{n-1}\Delta T$

~~$P_2V_2-P_1V_1=(\gamma-1)\Delta U$~~

$P_1V_1-P_2V_2=(1-\gamma)\Delta U$

$P_1V_1^n=P_2V_2^n \Rightarrow \left(\frac{P_2}{P_1}\right)=\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^n$, $P=\frac{nRT}{V} \Rightarrow \frac{T_2}{T_1}=\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{n-1}$

, $V=\frac{nRT}{P} \Rightarrow \frac{T_2}{T_1}=\left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{n-1}{n}}$

انبساط $(W>0)$
- $n<1$: $\Delta U>0$, $Q>0$
- $1<n<\gamma$: $\Delta U<0$, $Q>0$
- $\gamma<n$: $\Delta U<0$, $Q<0$

دستگاه کالریمتر خفگی ← تعیین کیفیت بخار اشباع جاری توی لوله

- فرآیند حجم ثابت: $n=\infty$

$$W=0 \quad , \quad \Delta U = Q = nC_v\,\Delta T = \frac{nR}{\gamma-1}\,\Delta T$$

- فرآیند فشار ثابت: $n=0$

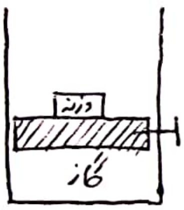
$$W = P\Delta V \quad , \quad Q = \Delta H = nC_p\,\Delta T$$
$$= \Delta U + P\Delta V = \Delta U + W$$

+ یه مخزن صلب عایق که توسط یه غشاء به دو قسمت نامساوی تقسیم شده. یه طرفش n_A مول از گاز ایده‌آل A با T_A و P_A و طرف دیگه n_B مول از گاز ایده‌آل B با T_B و P_B داریم. اگه غشا برداشته شه و دو گاز به تعادل برسن، ΔH_{mix}:

صلب عایق

$$\cancel{Q} - \cancel{W} = \Delta U_{tot} = 0 \Rightarrow \Delta U_A + \Delta U_B = 0$$
$$\Rightarrow n_A C_{VA}(T_e - T_A) + n_B C_{VB}(T_e - T_B) = 0 \Rightarrow T_e = \frac{n_A C_{VA} T_A + n_B C_{VB} T_B}{n_A C_{VA} + n_B C_{VB}}$$

$$\Delta H_{tot} = \Delta H_A + \Delta H_B = (nC_p\Delta T)_A + (nC_p\Delta T)_B$$



+ سیستم پیستون سیلندر عایق محتوی گازی که توسط یه پین نگه داشته شده. پین رو در میاریم و می‌ذاریم تعادل برقرار شه.

فرآیند سریع انجام می‌شه، پس فشار ثابت نیست:

سریع

$$\cancel{Q} - W = \Delta U \Rightarrow -P_2(V_2 - V_1) = U_2 - U_1$$
$$\Rightarrow U_1 + P_2V_1 = U_2 + P_2V_2 = h_2$$
$$\Rightarrow H_1 + V_1(P_2 - P_1) = H_2 \Rightarrow \Delta H = H_2 - H_1 = V_1(P_2 - P_1) < 0$$

+ توی فرآیندهای پلی‌تروپیک ($Pv^n = cte$)، هر چی $n \to 0$، از نظر کاری بهتره
- یعنی کار بیشتری تولید می‌شه انبساط
- یا کار کمتری مصرف می‌شه تراکم
- پس کار P ثابت > کار T ثابت > کار آدیاباتیک (واسه تراکمی):

+ مسئله نشتی:

$$\frac{P_2}{P_1} = m \quad : \quad Q = (1 - \cancel{\tfrac{1}{m}})\,P_1 V$$

ایزوترمال دیورسیبل

$$W_{compressor} = nRT \ln\frac{P_1}{P_2} = nRT \ln\frac{\phi_1 P_1}{\phi_2 P_2} \quad , \quad \exp(x) = 1 + x$$

$$W_{turbine} = C_p\Delta T$$

$$W_{i,compressor} = -RT\left[\ln\frac{P_2}{P_1} + B'(P_2 - P_1)\right] \quad , \quad Z = \frac{PV}{RT} = 1 + B'P$$

وقتی یه Z داریم

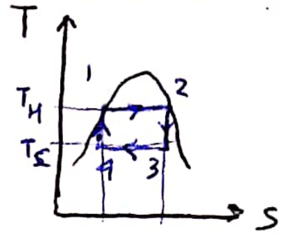
HARVEST 36

«ترمو - قانون دوم ترمو و آنتروپی»

① سیکل های توان و تبرید

- سیکل توان - موتور حرارتی :

$$w_{Net}=Q_H-Q_C \ , \ \eta=\frac{w_{Net}}{Q_H}=1-\frac{Q_C}{Q_H}$$



. موتور کارنو = برگشت پذیر = بهترین حالت

$$Q_H=T_H(S_2-S_1) \ , \ Q_C=T_C(S_2-S_1)$$

$$w_{Net}=(T_H-T_C)(S_2-S_1)$$

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

- سیکل های تبریدی → یخچال : هدف ایجاد سرمایش (Q_C)
→ پمپ حرارتی : " " گرمایش (Q_H)

$$\beta=COP_R=\frac{Q_C}{W_C}=\frac{Q_C}{Q_H-Q_C} \qquad \beta'-\beta=1$$

$$\beta'=COP_{HP}=\frac{Q_H}{W_C}=\frac{Q_H}{Q_H-Q_C}$$

حالت کارنو : $\beta_c=\frac{T_C}{T_H-T_C}$, $\beta'_c=\frac{T_H}{T_H-T_C}$

② قانون دوم ترمو - فرآیندهای سیکلی

- بیان های کلاسیک → کلوین - پلانک → $\eta\neq1$, $Q_C\neq0$
→ کلازیوس → $\beta, \beta'\neq\infty$, $W_C\neq0$

. نابرابری کلازیوس →
- $\oint\frac{\delta Q}{T}>0$ غیرممکن
- $\oint\frac{\delta Q}{T}=0$ ممکن - برگشت پذیر
- $\oint\frac{\delta Q}{T}<0$ ممکن - برگشت ناپذیر

③ معرفی آنتروپی

$$dS=\frac{\delta Q}{T}+\frac{\delta W'}{T} \qquad \frac{\delta W'}{T}=\delta S_{gen} \rightarrow \text{نمی‌تونه منفی باشه}$$

- توی حالت برگشت پذیر ($\delta S_{gen}=0$)

④ قانون دوم ترمو - فرآیندهای غیرسیکلی

- سیستم بسته →

$$\Delta S_{sys.}=S_2-S_1=m_2s_2-m_1s_1$$

$$\Delta S_{sur.}=\pm\frac{Q}{T_0}$$

$$S_{gen}=\Delta S_{tot}=\Delta S_{sys.}+\Delta S_{sur.}\geq0$$

خودبخودی : 2

سیستم بسته عایق : $\Delta S_{sur.}=0$

- سیستم باز → حالت کلی : $m_es_e-m_is_i+m_2s_2-m_1s_1\pm\frac{Q}{T_0}\geq0$

$$\sum\dot m_es_e-\sum\dot m_is_i+\frac{dS}{dt}\pm\frac{Q}{T_0}\geq0$$

$\Delta S_{sys.}=0$: فرآیندهای سیکلی / $\Delta S_{sys.}=0$: حالت پایا

$\Delta S_{sur}=\Delta S_H+\Delta S_C\geq0$ / $Q=0$: . عایق

= برگشت پذیر (مثلاً کارنو)

⑤ محاسبه آنتروپی

$$S=f(T,P)\Rightarrow ds=\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_PdT+\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_TdP\Rightarrow ds=\frac{C_P}{T}dT-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_PdP$$

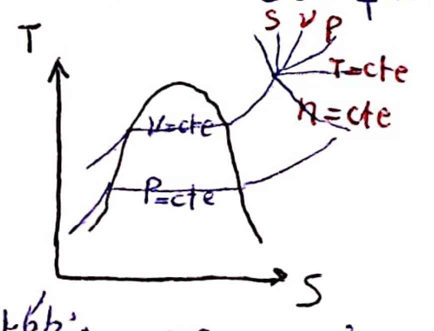
$$S=f(T,V)\Rightarrow ds=\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_VdT+\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_TdV\Rightarrow ds=\frac{C_V}{T}dT+\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_VdV$$

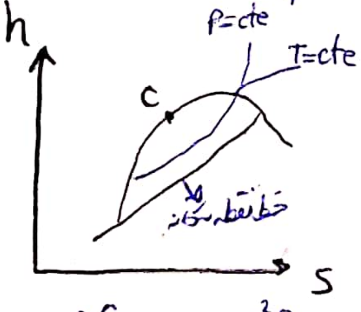
گاز ایده‌آل →

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

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

مایعات و جامدات $\Rightarrow ds=\frac{C}{T}dT\Rightarrow\Delta S=C\ln\frac{T_2}{T_1}$





→ توی ناحیه‌ی مخلوط ، منحنی های فشار ثابت و دما ثابت روی هم

→ $\left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_P=T$

- قانون سوم ترمو → مواد بلوری کامل توی صفر مطلق، معیار نظم‌اند و آنتروپی مطلق‌شون صفره

شرط کامل بودن دی :

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T=-T\left(\frac{\partial^2V}{\partial T^2}\right)_P \ , \ \left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T=T\left(\frac{\partial^2P}{\partial T^2}\right)_V$$

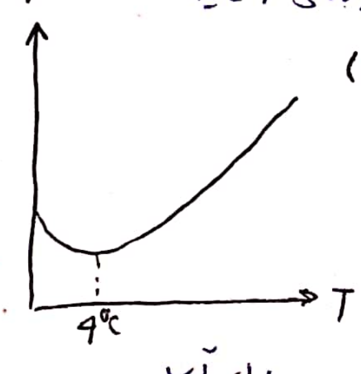
$$C_P-C_V=-T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T=\frac{\beta^2VT}{k}$$

$C_P \downarrow \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$, $C_V \downarrow \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$

- توی فرآیندهای فشار ثابت : $h_{fg}=Ts_{fg}^{sat}$

واسه‌ی همه‌ی مواد با آب بالای $4^{\circ}C$ علیه

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



برای آب

HARVEST 37

« ترمو - کار و راندمان فرایندهای جریان دار »

- فرآیند آدیاباتیک و برگشت پذیر

توی حالت پایا با صرف نظر کردن از e_K و e_p

$$w = -\int_i^e v\,dP = h_i - h_e = c_p(T_i - T_e)$$

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

- فرآیند ایزوترمال و برگشت پذیر

توی حالت پایا و با صرف نظر کردن از e_K و e_p

$$w = -\int_i^e v\,dP = h_i - h_e + Q = g_i - g_e \quad , \quad Q = T(S_e - S_i)$$

- توربین ها

حالت ایده آلش، آدیاباتیک و برگشت پذیر.

راندمانش.

$$\eta = \frac{W_a}{W_i} = \frac{h_i - h_{ea}}{h_i - h_{es}} = \frac{T_i - T_{ea}}{T_i - T_{es}} \quad , \quad \frac{T_{es}}{T_i} = \left(\frac{P_{es}}{P_i}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \quad T_{ea} > T_{es}$$

- پمپ و کمپرسورها

راندمان: $\eta = \frac{W_i}{W_a}$ $\quad T_{ea} > T_{es}$

وقتی که چند مرحله ای‌اند:

$$\frac{P_{m1}}{P_i} = \frac{P_{m2}}{P_{m1}} = \dots = \frac{P_e}{P_{m_{n-1}}} = r_p \rightarrow \text{نسبت فشارها}$$

دو مرحله ای: $P_m = \sqrt{P_i P_e}$

سه مرحله ای: $P_{m1} = \sqrt[3]{P_i^2 P_e} \quad , \quad P_{m2} = \sqrt[3]{P_i P_e^2}$

$$\eta_p = \frac{\dot m V \Delta P}{\dot w_p\,[kW]}$$

$$\dot w_i = \frac{-\dot m}{\rho}(P_2 - P_1)$$

$$\rho = \frac{1}{v}$$

- نازل

آدیاباتیک $(Q=0)$ - کار انجام نمی‌شه $(w=0)$ - پر تویی e_K و e_p - حالت پایا

یعنی: $e_{k_{e_2}} = h_i - h_e$

راندمانش:

$$\eta = \frac{h_i - h_{ea}}{h_i - h_{es}} = \frac{e_{ka}}{e_{ks}} = \frac{V_{ea}^2}{V_{es}^2}$$

$v_{\text{آب}} = 0.001\ kg/m^3$

HARVEST 38

«ترمو - اگزرژی»

- اگزرژی «قابلیت کاردهی»
  - به سیستم کارنو:

$$Ex = \overset{Q_H}{Q}\left(1-\frac{\overset{T_C}{T_0}}{\underset{T_H}{T}}\right)$$

  - به سیستم بسته (حالت کلی):

$$Ex = (u_1-u_2) - T_0(s_1-s_2) + P_0(V_1-V_2)$$
$$= C_V(T_1-T_2) + T_0(S_2-S_1) + P_0(V_1-V_2)$$

$$\xrightarrow[T_0=T_1=T_2]{\text{دما ثابت}} Ex = T_0\Delta S - P_0\Delta V$$
$$=(Q-W)-\Delta U$$

- بازگشت ناپذیری (تلفات اگزرژی)
  - رابطه ی تئوری: $I = W_{rev} - W_{irrev.}$
  - 〃 کاربردی: $I = T_0\,\Delta S_{tot.}$
  - عوامل آن: اصطکاک - انتقال حرارت - فرآیند انبساط آزاد - فرآیند اختلاط

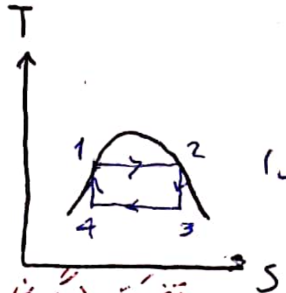
«ترمو - سیکل های توان و تبرید»

① سیکل های توانی

• کارنو

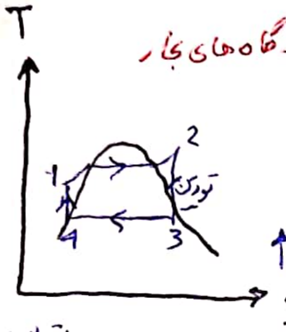
2 تا دما و فشار ثابت و برگشت پذیر

2 تا آدیاباتیک و برگشت پذیر (آیزنتروپیک)



- بیشترین تلفات ← تبخیر نشده (اتک بخار) ← توربین

• رانکین ← سیکل استاندارد در نیروگاه های بخار



1 فشار ثابت

1 فشار و دما ثابت

2 تا آدیاباتیک و برگشت پذیر

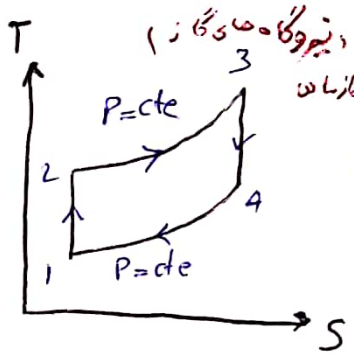
• عوامل مؤثر بر راندمان ← سوپرهیت کردن بخار ↑ ، فشار ورودی به توربین ↑ ، فشار خروجی از توربین ↓

reheat ← کاهش رطوبت بخار خروجی از توربین

② سیکل های استاندارد هوایی

(نیروگاه های گازی)

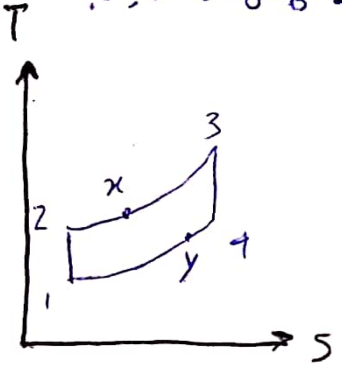
• برایتون ← سیکل استاندارد توربین گاز ساده



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

$\frac{P_2}{P_1}\uparrow \rightarrow \eta\uparrow$

• توربین گاز با بازیاب



$$\eta = 1-\frac{T_1}{T_3}\cdot\left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

$\frac{P_2}{P_1}\uparrow \rightarrow \eta\downarrow$

• اریکسون

- مشابه برایتون دارای $\frac{12}{34}$ هم دمای برگشت پذیر (نه آدیاباتیک)
- از سی توی توربین گاز واقعی استفاده می شه

• رانش جت

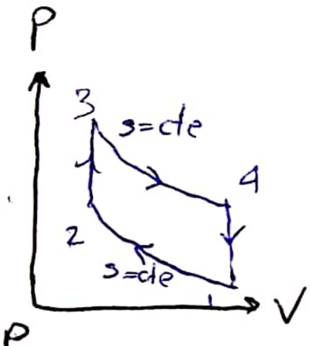
- مشابه برایتون با یک شیپوره ی برگشت پذیر و آدیاباتیک

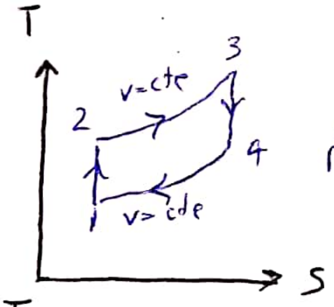
• اتو

2 تا آیزنتروپیک

2 تا حجم ثابت

- سیکل ایده آل واسی موتورهای احتراق داخلی با اشتعال جرقه ای

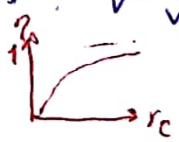




$$\eta = 1-r_v^{1-\gamma}$$

کاهش نسبت فشار ≡ افزایش نسبت تراکم

نسبت تراکم $= r_v = \frac{V_1}{V_2}$ ، $r_v\uparrow \rightarrow \eta\uparrow$ (اتو)



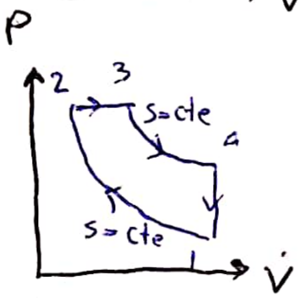
• دیزل

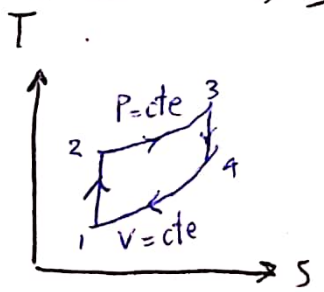
2 تا آیزنتروپیک

یه حجم ثابت

یه فشار ثابت

- سیکل ایده آل واسی موتورهای دیزلی (اشتعال - تراکمی)



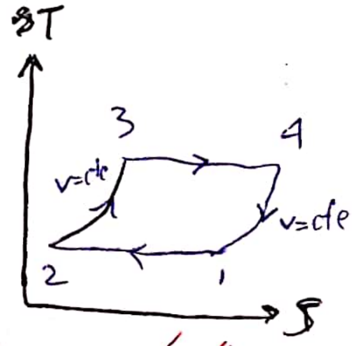


$$\eta = 1-\frac{T_4-T_1}{\gamma(T_3-T_2)}$$

• مقایسه اتو با دیزل

- توی نسبت تراکم یکسان ← اتو ✓
- توی حداکثر P و T ~ ← دیزل ✓

• استرلینگ



2 تا هم دما

2 تا هم حجم

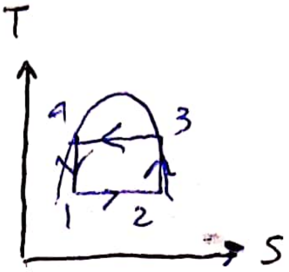
آیزنتروپیک نداره

راندمان سیکل های کارنو، اریکسون و استرلینگ یکیه ↓

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

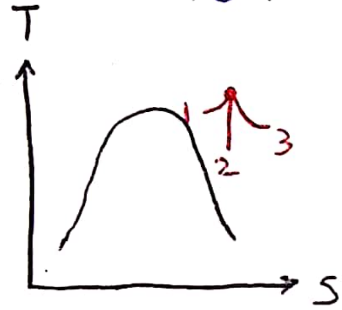
③ سیکل های تبریدی

• کارنو



• تراکم بخار

- با شیر فشارشکن ← یه آیزنتروپیک، یه آنتالپی ثابت، دوتا P ثابت
  - ← واسه ظرفیت های سرمایشی کم
- با توربین ← دوتا آیزنتروپیک، دوتا P ثابت
- سیال عاملش
  - ← قبلنا: NH_3 و SO_2
  - ← الان: CFC، HCFC، HFC
  - ← باید ضریب ژول تامسون مثبت باشه
  - ← توی دمای تبخیرشده، فشار بخارش بالاتر از atm باشه



• جذبی آمونیاک

- توستن بجای کمپرسور، از پمپ و محلول استفاده می‌شه (انرژی مصرفی کمتر)
- عیب
  - ← نمی‌شه تا دماهای خیلی پایین سرد کرد
  - ← تعداد تجهیزاتش زیادتر از تراکمیه

• مایع سازی

- روش هاش
  - ← 1 سرد کردن توی مبدل حرارتی توی فشار ثابت ← به یه منبع سرد نیاز داره
  - ← 2 سرد کردن به وسیله‌ی انبساط توی توربین (آیزنتروپیک)
  - ← 3 سرد کردن توی شیر فشارشکن (آنتالپی ثابت)
- فرآیندهاش
  - ← لیند: شیر فشارشکن
  - ← کلاود: توربین — کار تولید هم می‌کنه

$$\eta_{\text{چرخه ترکیبی}} = \eta_{GT} + \eta_{ST} - \eta_{GT} \times \eta_{ST}$$

توربین گاز و بخار

«ترمو - محلول‌ها و مخلوط‌ها»

① محاسبات مقدماتی

$$\ln\phi = \frac{g^R}{RT} = \ln\frac{f}{P} = \int_0^P \left(\frac{Z-1}{P}\right)dP$$

- اگر یک گاز از دو جمله‌ی اول ویریال $(Z=1+B'P)$ پیروی کند: $\ln\phi = B'P = Z-1$
- اگر نیروی دافعه‌ی بین مولکولی بیشتر از جاذبه باشد: $Z>1 \rightarrow f>P \rightarrow \phi>1$

$$d(ng) = -(ns)dT + (nv)dP + \sum \underbrace{\left(\frac{\partial(ng)}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j\neq i}}}_{\mu_i} dn_i$$

پتانسیل شیمیایی $= \mu_i = \left(\frac{\partial(nu)}{\partial n_i}\right)_{ns,nv,n_j} = \left(\frac{\partial(nh)}{\partial n_i}\right)_{ns,P,n_j} = \underbrace{\left(\frac{\partial(ng)}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j}}_{= \bar{g}_i} = \left(\frac{\partial(na)}{\partial n_i}\right)_{T,nv,n_j}$

$$\bar{M}_i = \left(\frac{\partial(nM)}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j\neq i}} \quad , \quad M = \sum x_i \bar{M}_i$$

$$\begin{cases} \bar{M}_1 = M + (1-x_1)\cdot\left(\frac{\partial M}{\partial x_1}\right) \\ \bar{M}_2 = M - x_1\left(\frac{\partial M}{\partial x_1}\right) \end{cases}$$

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

$$\Delta\bar{M}_i = \bar{M}_i - M_i \qquad M_i = M\big|_{x_i=1} = \bar{M}_i\big|_{x_i=1} \qquad \bar{M}_i^{\infty} = \lim_{x_i\to 0}\bar{M}_i$$

$$\begin{cases} dg = RT\, d(\ln f) \\ \lim_{P\to 0}\phi = 1 \end{cases}$$

② فوگاسیته و فرض‌ها

$$\frac{\bar{g}_i^R}{RT} = \ln\hat{\phi}_i = \ln\frac{\hat{f}_i}{y_i P} = \int_0^P \left(\frac{\bar{Z}_i - 1}{P}\right)dP$$

$$M \rightarrow \ln f = \frac{g}{RT}, \quad \ln\phi = \frac{g^R}{RT}$$

$$\bar{M}_i \rightarrow \ln\frac{\hat{f}_i}{x_i}, \quad \ln\hat{\phi}_i$$

گیبس دوهم $\rightarrow \sum x_i\, d(\ln\hat{f}_i) = 0, \ \sum x_i\, d(\ln\hat{\phi}_i) = 0$

- محاسبه فوگاسیته
  - بخار سوپرهیت: $\ln\frac{f_i}{P^*} = \frac{1}{RT}\left[(h_i - h_i^*) - T(s_i - s_i^*)\right]$
  - مایع و بخار اشباع: $f_i^V = f_i^L = f_i^{sat}, \quad \phi_i^V = \phi_i^L = \phi_i^{sat}$
  - مایع متراکم: $f_i = f_i^{sat}\cdot \underbrace{e^{\frac{v_i^L}{RT}(P - P_i^{sat})}}$, $f_i^{sat} = \phi_i^{sat}\cdot P_i^{sat}$

ضریب poynting: واسه مایعات در فشارهای پایین تقریباً یکه

$$\ln\phi = \underbrace{\int_0^{P_r}\left(\frac{Z^0-1}{P_r}\right)dP_r}_{\ln\phi^0} + \omega\underbrace{\int_0^{P_r}\left(\frac{Z^1}{P_r}\right)dP_r}_{\ln\phi^1} \Rightarrow \ln\phi = \ln\phi^0 + \omega\ln\phi^1, \ \phi = (\phi^0)(\phi^1)^{\omega}$$

- براساس روابط تعمیم یافته
  - اصل حالات متناظر سه پارامتری: $\ln\phi = \ln\phi^0 + \omega\ln\phi^1$, $\phi = (\phi^0)(\phi^1)^{\omega}$
  - معادله حالت ویریال: $\ln\phi = B'P = \frac{BP}{RT} = Z-1$, $B = y_1^2 B_{11} + 2y_1y_2B_{12} + y_2^2 B_{22}$

$$B = y_1 B_{11} + y_2 B_2 + y_1 y_2 \delta_{12} \Rightarrow \begin{cases} \ln\hat{\phi}_1 = \frac{P}{RT}(B_{11} + y_2^2\delta_{12}) \\ \ln\hat{\phi}_2 = \frac{P}{RT}(B_{22} + y_1^2\delta_{12}) \end{cases}, \quad B_{ij} = \frac{RT_{cij}}{P_{cij}}(B^0 + \omega_{ij}\cdot B^1)$$

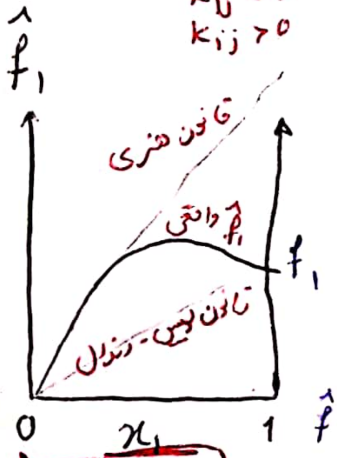
$$\delta_{12} = 2B_{12} - B_{11} - B_{22}$$

$$\omega_{ij} = \frac{\omega_i + \omega_j}{2}, \quad Z_{cij} = \frac{Z_{ci} + Z_{cj}}{2}, \quad T_{cij} = (T_{ci}\cdot T_{cj})^{1/2}\cdot(1 - k_{ij}), \quad V_{cij} = \left(\frac{V_{ci}^{1/3} + V_{cj}^{1/3}}{2}\right)^3, \quad P_{cij} = \frac{Z_{cij}\times RT_{cij}}{V_{cij}}$$

k_{ij}: پارامتر برهم‌کنش تجربی، اگر

$k_{ij} = 0 \quad : i = j$

$k_{ij} > 0 \quad : i \neq j$



$$\boxed{f_1 = \hat{f}_1\big|_{x_1=1}}$$

③ محلول حقیقی و ایده‌آل

$$\hat{f}_i^{id} \propto x_i \Rightarrow \hat{f}_i^{id} = R_i x_i$$

- محلول ایده‌آل
  - فوگاسیته‌ی جزء i: $\hat{f}_i^{id} = R_i x_i$
  - قانون لویس رندال: $\hat{f}_i^{id} = f_i x_i$ ← واسی محلول حقیقی، توی $x_1 \to 1$ صادقه
  - قانون هنری: $\hat{f}_i^{id} = k_i x_i$ ← ~ $x_1 \to 0$ ~ ~ ~ ~

ثابت هنری (تابع دما و فشار)

- ضریب فعالیت
  - معیار فاصله از محلول ایده‌آل
  - رابطه‌ش: $\gamma_i = \frac{\hat{f}_i}{\hat{f}_i^{id}} \rightarrow \gamma_i = \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i}$

لویس رندال اصلاح شده: $\hat{f}_i = f_i x_i \gamma_i$

$$\gamma_i = \frac{\hat{\phi}_i}{\phi_i}, \quad \begin{cases} \lim_{x_1\to 1}\gamma_1 = 1 \\ \lim_{x_1\to 1}\ln\gamma_1 = 0 \end{cases}$$

- محاسبه‌ی ثابت هنری:

$$K_1 = \lim_{x_i\to 0}\frac{\hat{f}_i}{x_i} = \lim_{x_i\to 0} f_i\gamma_i = \lim_{P_i\to 0} P_i^{sat}\gamma_i$$

$$M^{id}=\sum x_i\bar{M}_i^{id} \quad , \quad M=\sum x_i\bar{M}_i$$

④ روابط زنا

- روابط محلول های ایده آل :

$M^E \to M^R$

$M^{id} \to M^{ig}$

$x_i \to y_i$

$$\begin{cases}\bar{g}_i^{id}=g_i+RT\ln x_i\\ \bar{s}_i^{id}=s_i-R\ln x_i\\ \bar{v}_i^{id}=v_i\\ \bar{h}_i^{id}=h_i\end{cases} \longrightarrow \begin{cases}g^{id}=\sum x_i g_i+RT\sum x_i\ln x_i\\ s^{id}=\sum x_i s_i-R\sum x_i\ln x_i\\ v^{id}=\sum x_i v_i\\ h^{id}=\sum x_i h_i\end{cases}$$

- روابط خواص اضافی :

$$M^E=M-M^{id}$$

$$\begin{cases}g^E=g-\sum x_i g_i-RT\sum x_i\ln x_i\\ s^E=s-\sum x_i s_i+R\sum x_i\ln x_i\\ v^E=v-\sum x_i v_i\\ h^E=h-\sum x_i h_i\end{cases}$$

- روابط تغییر خواص در اثر اختلاط

$$\Delta M_{mix}=M-\sum x_i M_i=\sum x_i(\bar{M}_i-M_i)$$

$$\begin{cases}\Delta g_{mix}=g^E+RT\sum x_i\ln x_i\\ \Delta s_{mix}=s^E-R\sum x_i\ln x_i\\ \Delta v_{mix}=v^E\\ \Delta h_{mix}=h^E\end{cases}$$

- توی ΔM_{mix}^{id} ، مقادیر اضافی صفر می‌شه

⑤ اضافات

$M \to \frac{g^E}{RT}$

$\bar{M}_i \to \ln\gamma_i$

- معادله مارگولس یک پارامتری : $\left(\frac{G^E}{RT}=Ax_1x_2\right)$:

$$\begin{cases}\ln\gamma_1=Ax_2^2\\ \ln\gamma_2=Ax_1^2\end{cases} \quad , \quad \begin{cases}k_1=f_1e^A\\ k_2=f_2e^A\end{cases}$$

- ΔV_{mix} واسه مخلوطی دوجزئی از گازی با معادله حالت ویریال : $(\delta_{12}=2B_{12}-B_{11}-B_{22})$ ، $\Delta V_{mix}=y_1y_2\delta_{12}$

- فعالیت
  - رابطه اصلی ، $\hat{a}_i=\frac{\hat{f}_i}{f_i}$ $\xrightarrow[\text{رندال اصلی}]{\text{براساس قانون لوئیس}}$ $\hat{a}_i=\frac{\hat{f}_i}{f_i}=\frac{f_ix_i\gamma_i}{f_i} \Rightarrow \hat{a}_i=x_i\gamma_i$
  - ضریب ش : γ_i
  - حالت‌های خاص
    - محلول ایده آل $(\gamma_i=1)$: $\hat{a}_i=x_i$
    - حالت خاص $(\hat{f}_i=f_i)$: $\hat{a}_i=1$

$$\Delta g_{mix}=RT\sum x_i\ln\hat{a}_i \quad , \quad \frac{g^E}{RT}=\sum x_i\ln\gamma_i=\sum x_i\ln\frac{\hat{a}_i}{x_i}$$

$$d\left(\frac{ng}{RT}\right)=-\frac{nh}{RT^2}dT+\frac{nv}{RT}dP+\sum\frac{\bar{g}_i}{RT^2}dn_i \xrightarrow{ex.} \frac{v^R}{RT}=\left(\frac{\partial}{\partial P}\left(\frac{g^R}{RT}\right)\right)_{T,x}=\left(\frac{\partial\ln\phi}{\partial P}\right)_{T,x}$$

$$\ln\phi=\frac{g^R}{RT} \quad , \quad \ln\hat{\phi}_i=\frac{\bar{g}_i^R}{RT} \quad , \quad \ln\gamma_i=\frac{\bar{g}_i^E}{RT}$$

$$\frac{v}{RT}=\left(\frac{\partial\ln f}{\partial P}\right)_{T,x} \quad , \quad \frac{-h^R}{RT^2}=\left(\frac{\partial\ln f}{\partial T}\right)_{P,x}$$

$$d\left(\frac{ng}{RT}\right)=d\ln f$$

$$\gamma_i^H=\frac{\gamma_i}{\gamma_i^\infty} \quad , \quad \gamma_i=\frac{\hat{f}_i}{x_if_i}$$

$$w=RT\ln\frac{f_i}{f_e}=RT\ln\frac{\phi_iP_i}{\phi_eP_e}$$

$$\left.\frac{d\bar{M}_i}{dx_i}\right|_{x_i=1}=0 \quad \text{or} \quad \left.\frac{d\ln\gamma_1}{dx_1}\right|_{x_1=1}=0$$

$$\left(\frac{g^E}{RT}\right)^{*1}=x_1\ln\gamma_1^H+x_2\ln\gamma_2=\frac{g^E}{RT}-x_1\ln\gamma_1^\infty$$

« ترمو - تعادل فازها »

- معیار تعادل: $d(U+PV-TS)|_{T,P=cte} \le 0 \Rightarrow dG|_{T,P=cte} \le 0$ or $dU|_{S,V=cte} \le cte \rightarrow dG|_{T,P=cte} = 0$

- شرایط تعادل فازها: $\mu_i^\alpha=\mu_i^\beta \Rightarrow \bar{G}_i^\alpha=\bar{G}_i^\beta \Rightarrow \hat{f}_i^\alpha=\hat{f}_i^\beta \Rightarrow \hat{a}_i^\alpha=\hat{a}_i^\beta$

$\hat{\phi}_i=\frac{\hat{f}_i}{P_i}$ و دالتون $\rightarrow P_i=x_iP$

ϕϕ

$x_i\hat{\phi}_i^l=y_i\hat{\phi}_i^v$

$x_1\hat{\phi}_1^l=y_1\hat{\phi}_1^v$

$x_2\hat{\phi}_2^l=y_2\hat{\phi}_2^v$

قانون لوئیس رندال اصلاح شده

$\hat{f}_i^l=f_ix_i\gamma_i$

γϕ

$f_ix_i\gamma_i=y_iP\hat{\phi}_i^v$

$f_1x_1\gamma_1=y_1P\hat{\phi}_1^v$

$f_2x_2\gamma_2=y_2P\hat{\phi}_2^v$

مایع ← هنری و لوئیس رندال

حلالیت جزئی و اسری یه جزء

$K_1x_1=y_1P\hat{\phi}_1^v$

$f_2x_2=y_2P\hat{\phi}_2^v$

$\hat{\phi}_i$ محاسبه:

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

$\ln\hat{\phi}_2=\ln\phi-x_1\cdot\left(\frac{\partial\ln\phi}{\partial x_1}\right)_{T,P,x_2}$

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

$=Z-1-\ln Z-\int_\infty^V\left(\frac{Z-1}{V}\right)dV$

γ_i محاسبه:

$\ln\gamma_i=\left(\frac{\partial}{\partial n_i}\left(\frac{ng^E}{RT}\right)\right)_{T,P,n_{j\neq i}}$

مارگولس یک پارامتری ↓

if $\frac{g^E}{RT}=Ax_1x_2 \rightarrow$ $\ln\gamma_1=Ax_2^2$, $\ln\gamma_2=Ax_1^2$, $K_1=f_1e^A$

- قانون رائولت اصلاح شده ← فرضیات:

$(f_i=P_i^{sat})$ فشار پایین

$(\hat{\phi}_i^v=1)$ فاز بخار ایده‌آل

$(\hat{\phi}_i^l\neq 1)$ فاز مایع غیر ایده‌آل

خروجی:

$x_i\gamma_iP_i^{sat}=y_iP$

$P=x_1\gamma_1P_1^{sat}+x_2\gamma_2P_2^{sat}$

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

- قانون رائولت ← فرضیات:

$(f_i=P_i^{sat})$ فشار پایین

$(\hat{\phi}_i^v=1)$ فاز بخار ایده‌آل

$(\hat{\phi}_i^l=1)$ فاز مایع ایده‌آل

خروجی:

$x_iP_i^{sat}=y_iP$

$P=x_1P_1^{sat}+x_2P_2^{sat}$

- فراریت نسبی (α):

عرفی: $\alpha_{12}=\frac{y_1/x_1}{y_2/x_2}=\frac{K_1}{K_2}$

رائولت: $\alpha_{12}=\frac{P_1^{sat}}{P_2^{sat}}$

اصلاحی: $\alpha_{12}=\frac{\gamma_1P_1^{sat}}{\gamma_2P_2^{sat}}$

$y=\frac{\alpha x}{1+(\alpha-1)x}$

- نسبت تعادلی (K): $K_i=\frac{\hat{\phi}_i^l}{\hat{\phi}_i^v}$

عرفی: $K_i=\frac{y_i}{x_i}=\frac{1-y_j}{1-x_j} \rightarrow y_j=Kx_j$

رائولت: $K_i=\frac{P_i^{sat}}{P}$

اصلاحی: $K_i=\frac{\gamma_iP_i^{sat}}{P}$

- تشخیص وجود آزئوتروپ:

$\begin{cases}x_1\rightarrow 0\\ x_1\rightarrow 1\end{cases} \Rightarrow \begin{cases}\alpha_{12}=\alpha\\ \alpha_{12}=\alpha'\end{cases}$

$\begin{cases}x_1\rightarrow 0\\ x_2\rightarrow 1\end{cases} \Rightarrow \begin{cases}\gamma_1=\gamma_1^\infty\\ \gamma_2=1\end{cases} \Rightarrow \alpha=\frac{\gamma_1^\infty P_1^{sat}}{P_2^{sat}}$

$\begin{cases}x_1\rightarrow 1\\ x_2\rightarrow 0\end{cases} \Rightarrow \begin{cases}\gamma_1=1\\ \gamma_2=\gamma_2^\infty\end{cases} \Rightarrow \alpha'=\frac{P_1^{sat}}{\gamma_2^\infty P_2^{sat}}$

اگر $\alpha,\alpha'<1$ یا $\alpha,\alpha'>1$: نداریم

اگر $\alpha>1$ و $\alpha'<1$ یا برعکس: داریم

اگر $\gamma_1^\infty,\gamma_2^\infty>1$: انحراف مثبت (max)

- آزئوتروپ $(x_i=y_i)$:

فوگاسیته کل فاز مایع = فوگاسیته کل فاز گاز

$K_i^{az}=1$

$\alpha^{az}=1$

$P^{az}=\gamma_1P_1^{sat}=\gamma_2P_2^{sat}$

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

- حالات ترمودینامیکی ← برو از کامل بخون

- نقطه حباب: $P_b=\sum x_iP_i^{sat}$ or $P_b=\sum x_i\gamma_iP_i^{sat}$

- نقطه شبنم: $P_d=\frac{1}{\sum\frac{y_i}{P_i^{sat}}}$ or $P_d=\frac{1}{\sum\frac{y_i}{\gamma_iP_i^{sat}}}$

- تبخیر ناگهانی: $\sum y_i=\sum\frac{z_iK_i}{1+V(K_i-1)}=1$

↓

شاید با موازنه جرم کار

$L+V=F$, $K_i=\frac{y_i}{x_i}$

HARVEST 12

« ترمو - تعادل و واکنش های شیمیایی »

$$y_i = \frac{n_{i0} + \nu_i \varepsilon}{n_0 + \nu \varepsilon} \quad , \quad y_i = \frac{n_{i0} + \sum_j \nu_{ij} \varepsilon_j}{n_0 + \sum_j \nu_j \varepsilon_j}$$

معیار تعادل شیمیایی: $\sum \nu_i \mu_i = 0$

$$K = \Pi (\hat{a}_i)^{\nu_i} = e^{\frac{-\Delta g^\circ}{RT}} \longrightarrow \Delta g^\circ = \sum \nu_i g_i^\circ \quad , \quad \Delta g = -RT \ln K$$

معادله وانت هوف:

$$\frac{d(\ln K)}{dT} = \frac{\Delta h^\circ}{RT^2} \xrightarrow[\text{مستقل از دما}]{\Delta h^\circ} \ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{-\Delta h^\circ}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

- روابط ثابت های تعادل:

• واکنش های فاز گاز:

$$K = \Pi (\hat{a}_i)^{\nu_i} = \Pi (\hat{f}_i)^{\nu_i} = \frac{\Pi (y_i \hat{\phi}_i)^{\nu_i}}{P^{-\nu}} \underset{\text{مخلوط ایده‌آل}}{=} \frac{\Pi (y_i \phi_i)^{\nu_i}}{P^{-\nu}} \underset{\text{فشار خیلی پایین}}{=} \frac{\Pi (y_i)^{\nu_i}}{P^{-\nu}}$$

$$K = K_p = K_c (RT)^{\nu} = K_y (P)^{\nu}$$

• واکنش های فاز مایع:

$$\underbrace{K = \Pi (x_i \gamma_i)^{\nu_i}}_{\text{فشارهای پایین تا متوسط}} \quad , \quad \underbrace{K = \Pi (x_i)^{\nu_i}}_{\text{مخلوط ایده‌آل}} \quad , \quad \underbrace{K = \Pi (x_i \gamma_i)^{\nu_i} \cdot e^{\frac{P-1}{RT} \sum \nu_i V_i}}_{\text{فشارهای بالا}}$$

- اثر گازهای بی‌اثر، عکس فشار

HARVEST 43

«ترمو - درجه آزادی»

- قانون فاز گیبس → «تعداد متغیرهای مستقلی که باید معلوم بشن تا همه‌ی خواص شدتی سیستم معلوم شه»

$F = 2 - \pi + N - r - s$

s → تعداد محدودیت‌ها

r → تعداد واکنش‌های شیمیایی مستقل

N → تعداد اجزا

π → تعداد فازها

- دما و فشار ثابت، خیلی بالا، خیلی پایین یا تحت خلاء، محدودیت نیستن

- قضیه دوهم → «واسه‌ی هر سیستم بسته‌ای که از جرم مشخصی از مواد شیمیایی تشکیل شده، واسه‌ی مشخص شدن حالت تعادلی سیستم (خواص شدتی و مقداری)، کافیه ۲ متغیر مستقل (مقداری یا شدتی) رو داشته باشیم»