برای همان اثباتش که می‌خواهیم دوتا T حدس بزنیم که ضرب f ها منفی بشه:

اگر f هاهمش مثبت به دست آمدند ـــ باید T را بیشتر کنیم تا f بدست آمده منفی شود

$$P - \sum z_i P_i^{sat} = f(T)$$

دما افزایش ← ↑ → $f(T) < 0$

z_i and T are given, calculate P_b and P_d

$$P_b = \sum z_i P_i^{sat} \qquad P_d = \frac{1}{\sum \frac{z_i}{P_i^{sat}}}$$

at given T obtain P_i^{sat} using Antonine then put it in above Eq.

---

z_i and P are given, calculate T_b, T_d

$$f(T_b) = P - \sum z_i P_i^{sat} = 0 \quad , \quad P - \frac{1}{\sum \frac{z_i}{P_i^{sat}}} = f(T_d) = 0$$

1) guess T_1 and T_2 such That $f(T_{b_1}) f(T_{b_2}) < 0$

2) put $T_{b_3} = \frac{T_{b_1} + T_{b_2}}{2}$ then calculate $f(T_{b_3})$ ← دامنه جواب نصف شده

مثال: استونیتریل (1) و نیترومتان (2) از قانون رائول تبعیت می‌کند. نمودار P.x (P-compozition) و T-compozition را رسم کنید.

$$\ln P_1^{sat}(kPa) = 14.272 - \frac{2945.4}{T - 49.15}$$

$$\ln P_2^{sat}(kPa) = 14.204 - \frac{2972.6}{T - 64.15}$$

→ P-x, P-y, T-x, T-y را رسم کنید

/ /

a) P–x, P–y at T = 348.15 K

b) T–x, T–y at P = 70 kpa

at T = 348.15 → $P_2^{sat} = 41.98$, $P_1^{sat} = 83$, $P = P_1^{sat} x_1 + P_2^{sat} x_2$

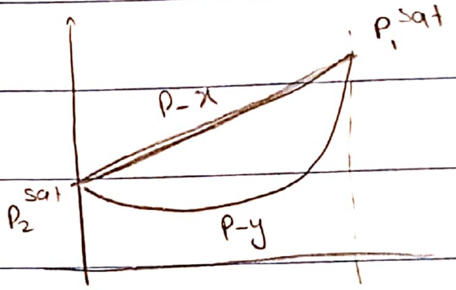
→ $P = 83 x_1 + 41.98 x_2$

x_1	0	0.4	0.8	1
P	41.98	58.47	74.91	83

$$P = \frac{1}{\frac{y_1}{P_1^{sat}} + \frac{y_2}{P_2^{sat}}}$$

P_1^{sat} → 83, P_2^{sat} → 41.98

y_1	0	33	56	0.74	1
P	41.98	50.23	58.47	66.72	83



at P = 70 kpa → $70 = x_1 P_1^{sat} + x_2 P_2^{sat}$

$$\ln P^{sat} = A - \frac{B}{C+T}$$

x_1	T
0	89.58
0.14	86
0.6	T:? ~ T = 76.4
0.73	74
1	69

$70 = 0.6 P_1^{sat} + 0.4 P_2^{sat}$

~ $70 - (0.6 P_1^{sat} + 0.4 P_2^{sat}) = f(T) = 0$

by section T = 76.4

همون روش حدس و خطای

$$70 = \frac{1}{\frac{0.4}{P_1^{sat}} + \frac{0.6}{P_2^{sat}}}$$ ~ T = 83.35

y_1	0	0.24	0.47	0.84	1
T	89.58	86	82	74	69

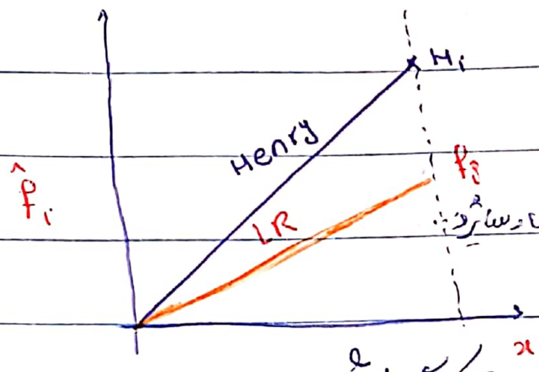
ideal solution (liquid)

$$\gamma_i = \frac{\hat f_i}{x_i f_i} \qquad \hat f_i^{id} = x_i f_i$$ (Lewis Randal) (LR)

تعریف محلول ایده‌آل وقتی صادق است که محلول از قانون لوئیس ـ رندال پیروی کند

$$\hat f_i^{id} = x_i H_i$$ Henry's law

H_i: Henry's constant



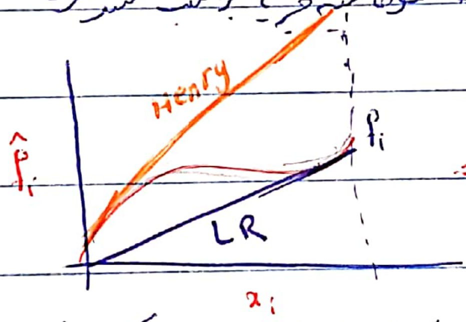
ایده‌آلیته محلول می‌تواند هم از قانون هنری هم از لوئیس رندال پیروی کند

وقتی از لوئیس رندال پیروی می‌کند که مولکول‌های موجود در محلول مانند هم باشند (از نظر جنس یکسان باشند)

به عبارتی به هم شبیه like و unlike ها مانند یکدیگر باشند

و وقتی از قانون هنری استفاده می‌کنیم که گاز داخل مایع حل شده باشد.

نکته: محلول دوجزئی را در نظر بگیرید ـ فوگاسیته جزء i برحسب کسر مولی



⟸ در غلظت‌های نزدیک ۱ ایده‌آلیته از ایده‌آلیته لوئیس رندال پیروی می‌کند

همان طور که می‌بینیم نمودار LR مماس بر نمودار واقعی شده است در نزدیکی ۱

و هنگامی که غلظت‌ها نزدیک $x_i \to 0$ باشد ایده‌آلیته از قانون هنری تبعیت می‌کند

⟸ قانون کلی: اگر در محلول دوجزئی یکی از اجزاء از قانون لوئیس رندال تبعیت کند جزء دیگر از قانون هنری تبعیت خواهد کرد و بالعکس. (اثبات در فصل 12)

(که در غلظت‌های کم و دور از غلظت گاز در مایعات معنا دارد)

/ /

VLE → liquid solution obey from lewis Randal ⇒ Raoult $x_i P_i^{sat} = y_i P$

ideal → liquid solution obey from Henry ⇒ Henry $x_i H_{ii} = y_i P$

هرچه ثابت هنری افزایش یابد حلالیت کاهش می‌یابد

* واحد ثابت هنری واحد فشار است و با تغییر دما میزان آن تعدیل است و با افزایش حلالیت ثابت هنری بیشتر می‌شود یا کاهش می‌یابد؟

مثال: در نوشابه که CO_2 در مایع حل شده است فشار گاز بالای مایع یا غلظت CO_2 در مایع دلیلش است.

component 1: Henry $x_1 H_1 = y_1 P$

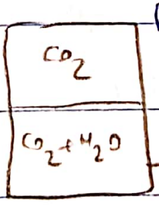
2: lewis Randal $x_2 P_2^{sat} = y_2 P$

$$P = x_1 H_1 + x_2 P_2^{sat} \Rightarrow P = \frac{1}{\frac{y_1}{H_1} + \frac{y_2}{P_2^{sat}}}$$

(ثوابت هنری در کتاب داده شده است)

مثال: آب گازدار (مخلوط CO_2 در آب) درون یک بطری دربسته در دمای 10°C موجود باشد اگر ثابت هنری CO_2 در آب 990bar باشد فشار اعمال شده از طرف این مخلوط بر بطری را حساب کنید (فرض کنید گاز بالای مایع فقط CO_2 است)

در دمای 10°C باید به جدول مراجعه کرده و فشار اشباع را بخوانیم یا از معادله آنتوان استفاده کنیم



$y_1 = 1$

$P_2^{sat} = 0.01227$ bar

در حالت دو مجهول

$$P = x_1 H_1 + x_2 P_2^{sat} = x_1 H_1 + (1 - x_1) P_2^{sat} \quad (1)$$

$$x_1 H_1 = y_1 P \quad (2)$$

hmarzban@cc.iut.ac.ir

/ /

1) guess x_1 and caculate p from Eq. (1)

2) put $p^{calculated}$ (step 1) in equation 2 and calculate x_1

if x_1(step 1) = x_1(step 2) ⇒ End

ازحدس وخطا می‌اندازیم تا جواب برسیم است مقدار آنها را حدس‌ها می‌زنیم اصولاً از معادله ① تا ② آنها را حل می‌کنیم.

$x_1 = 0.01$, $x_2 = 0.99$ → $p = 9.912$ bar

$eq.2 \Rightarrow x_1 = \frac{p \times y_1}{H_1} = \frac{9.912 \times 1}{990} = 0.01$

$p = \frac{1}{\frac{y_1}{H_1} + \frac{y_2}{p_2^{sat}}}$ → از این رابطه نمی‌توان استفاده کرد ← چون بار فاز خالص است

VLE: liquid solution is not ideal ($\gamma_i \neq 1$) and gas mixture is ideal

$\hat{f}_i^L = \hat{f}_i^V$ → $\gamma_i f_i x_i = y_i p$ → $x_i \gamma p_i^{sat} = y_i p$ modified Raoult law

nonideal, ideal; γ: $f(T, x_i)$

هرجا p_i^{sat} داشتیم γ_i کنارش قرار می‌دهیم → برای تعمیم روابط

→ $p = \sum \gamma_i x_i p_i^{sat}$, $p = \frac{1}{\sum \frac{y}{p_i^{sat} \gamma_i}}$

مثال (مثال سوم صفحه ۳): معمولاً متغیرهای ضریب اکتیویته از روابط زیر پیروی می‌کنند

$f(x, T)$

$\ln \gamma_1 = A x_2^2$, $\ln \gamma_2 = A x_1^2$, $A = 2.771 - 0.00523 T$

$\ln p_1^{sat} = 16.59 - \frac{3643.3}{T - 33.4}$, $\ln p_2^{sat} = 14.25 - \frac{2665.5}{T - 53.4}$

kpa, K