

Thermo II

20
22

Dr. Ali
Al-Mater

By. Fatima
Arfat



Equilibrium & stability :-

* الكواضيع يلي راح نأخذها بـ
- thermo 2

1- Equilibrium.

2- Multicomponent system.

3- separation (V-L)
 غالباً

* ليس بنعامل مع الـ

multicomponent system ؟!

① لأنو ما في pure component في العالم.

② فمهننا يجربنا نتعامل مع multicomponent system

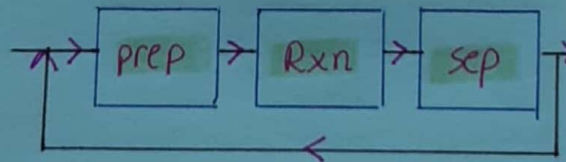
بالهندة الكيمائية عنا شغلش

أكتيين :- ① reaction.

② separation.

* أي process في الهندة

الكيمائية مكونة من :-



① Preparation :-

بدنا نحضر الكواد يلي

بدها نقول على الـ

reaction

بعض الكواد بتحتاج

مُزِن ، وبمعضها تحتاج

خلط والبعض مفعط

هاد الحكي يعمل قبل الـ

reaction

③ Separation :-

من الـ separation

ياخذ الكواد يلي بدي

ياها و الكواد يلي ما بدي

ياها بعملها recycle

وبرجع أشتغل فيها مرة

تانية.

② Reaction :-

بعد ما جهزنا الكواد هسا بنعمل تفاعلات لإنتاج مواد مختلفة ، ما عنا تفاعل 100%.

بعضنا product دايما يكون في شي ثانوي incomplete rxn, side product

كل همدل بملعوا وأنا يكون بدي product معين لهيك بنعمل separation

* ما عينا تفاعل بعير من مادة
وحدة لازم على الأقل مادتين
multi comp. $(A \rightarrow B)$
↓

بدلاً نعالج النعير لي نتح عن وجود
أكثر من مادة بمزاجه للحرارة
والضغط بحتاج أعرف الـ
composition ← في حال الـ pure
ما كان يهنا لأنه كان 1

$$F = 2 + C - P$$

↓
phase Rule

→ Binary system :-
 $= 2 + 2 - 1 = 3$

→ Multicomponent system :-

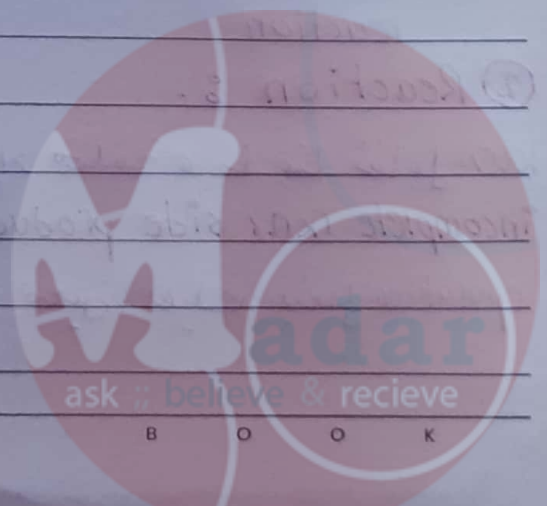
$$= 2 + 10 - 1 = 11$$

تبيبي أهدر أكثر من
T&P variable ← عادة يكون

mole fraction &
← لكل المواد ما عدا وحدة .

* أهم التقنيات separation techniques

- 1 - distillation .
- 2 - absorption .
- 3 - extraction . $(L \rightarrow L)$



Criterion for equilibrium : Isolated system :-

=> start with energy & entropy balances for a closed system with :-

1- constant volume .

2- no heat exchange between the system & it's surroundings (adiabatic) .

$$\Rightarrow \frac{dU}{dt} = \cancel{\dot{Q}} - \cancel{W} - \sum m_i h_i \leadsto dU = 0$$

$\downarrow \quad \quad \quad \downarrow$
 $PdV \quad \quad \quad$

$\leadsto$ internal energy is constant .

$$\Rightarrow \frac{dS}{dt} = \cancel{\frac{\dot{Q}}{T}} + \dot{S}_{gen}$$

$\downarrow \quad \quad \quad \downarrow$
 $\text{لازم يكون} \quad \quad \quad \text{أكبر من أو يساوي صفر}$

$\rightarrow dy = a \quad \downarrow +ve$

$S_{gen} \geq 0$

Final > initial

=> Closed system :-

$$dU = Q - W$$

$\downarrow \quad \quad \quad \downarrow$
 $Tds \quad \quad \quad PdV$

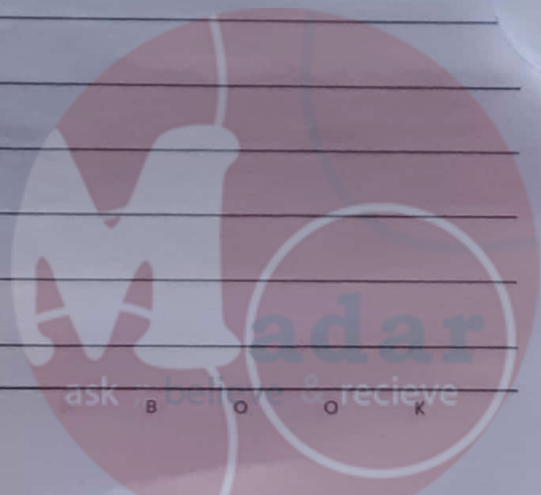
$$dU = Tds - PdV$$

$$dU + PdV = Tds$$

$$dh = Tds$$

$$dh - Tds = 0 \leadsto \therefore dG = 0$$

$$G \rightarrow \min$$



على ال $\Leftarrow$ equilibrium

① $S \rightarrow \max$

② $dG = 0 \rightarrow G(\min) \rightarrow -ve$

spontaneous $\rightarrow$ سواء في
تفاعل أو لا

الاتجاه التلقائي للعمليات انه ينزل
حتى لا لأنه ما يطلع فوق لازم
أبذل شغل عشان يتحرك عكس
الاتزان.

ال $\Leftarrow$ system يفضل بحالة اتزان
لغاية ما تأثر عليه قوة محد معين
بحيث تغير مكان ال system ل
(min G)

أي قوة بتأثر على system بحيث
عدها يذهب للمغير
infinitesimal change
مغير جداً بحيث ال limit
goes to zero له

Entropy function behavior :-

$\Rightarrow$ The entropy function is monotonically increasing during the approach to equilibrium (entropy generation is always positive).

Type of equilibrium :-

1 - stable :- يجب تتعامل معو
بالمناعة لأنه بقدر اتبنا ال process
شي بدو يعبر فيها.

2 - unstable

3 - metastable

له سببه

بفردف
مغينة يكون
بيدي اياهم.

على منقط عالٍ ، احتمال يغير موائع
أو تطلع مواد سامة أو الغازات ،
لهيك إحنا بنحس بتعامل مع الـ stable
لأنه بيفل ثابت .

* 3 أمور بخاف منها في الصناعة :-

- 1- Fires . إحنا بالبرمو
- 2- Toxic release . بتقدر تشبأ إذا
ال process عنا
- 3- explosions . stable
أو unstable
أو metastable

* في الـ exothermic rxn

بهننا أو نكون stable هاهي
التفاعلات تنبع حرارة ، أنا إذا بي
أستل كمية حرارة معينة و حمار بتغير
أكبر من قدرتي على إزالة هاهي
الحرارة ، بغير عنا منقط داخل التفاعل ،
متقبل يقاوم لحد معين بعدين ممكن
ينفجر أو يغير تسفقات ، بالتالي
ممكن يغير تسريب لغازات أو سوائل

نفس الكي يتعلق لو مبيت كلمة
في هوا الكيمياء .

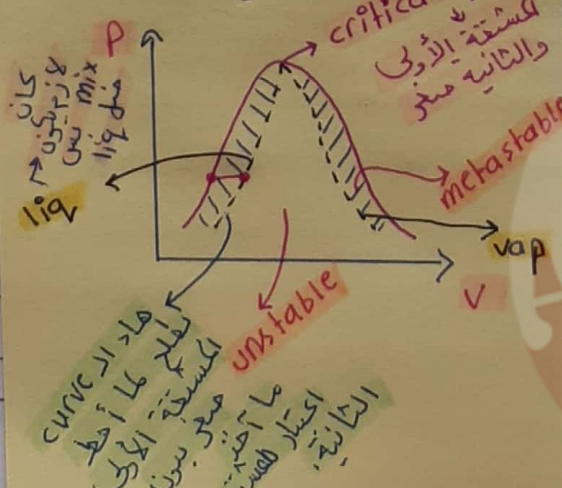
أي حركة أو تغير → unstable
مفني (infinitesimal) بنقله
stable .

بدها تغير بعيقة → metastable
حددة (finite) كفا انقلها
stable

* لما أخط مطرة في بالغريز

الوضع الـ stable بكي أنها لازم
تغير لـ solid ، بس أحياناً لما أطلعها
بتكون لسا liq مع سوية solid
بهاي الحالة يكون metastable
نتيجة التبريد السريع الي بدها وقت
رد فعل يعني بدها وقت ليستوعب
إنها لازم تغير لـ solid ، فلما أحركها
راح يمتلئ ويستوعب أنها بتجعد >>

P-V diagram :-



كاسه اي هوا
الكيمياء بتكون
stable
metastable
بغير

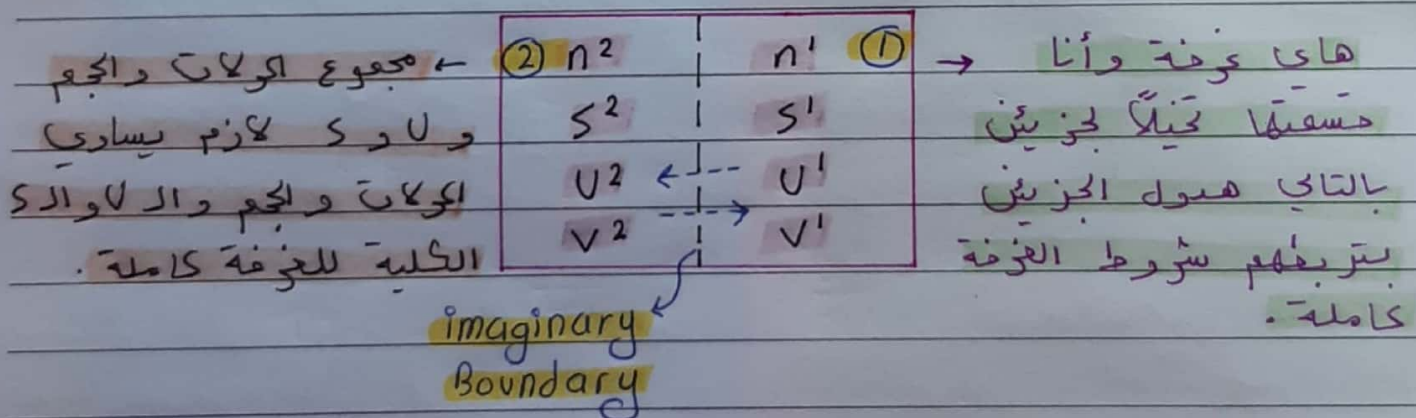
Equilibrium Conditions for closed system = constant (U, V) :-

=> Single component, single phase closed adiabatic system with constant volume (constant (U, V)).

=> Divide into two nonuniform subsystems by an imaginary boundary.

=> Nonuniform may include different T and/or P initially.

=> These two subsystems are open to flow of heat & mass across the internal boundary.



Balance equations :-

=> Overall material & energy balances, note that the total volume is the sum of the two subsystems volumes :-

** $n_1 + n_2 = n \rightarrow (\text{constant})$

$dn_1 + dn_2 = 0 \rightarrow dn_1 = -dn_2 \rightarrow$ أي زيادة

في جهة راح يرافها نقصان
بالجهة الثانية بنفس العتار.

****** $U_1 + U_2 = U \rightarrow (\text{constant})$

$dU_1 + dU_2 = 0 \rightarrow dU^1 = -dU^2$

****** $V_1 + V_2 = V \rightarrow (\text{constant})$

$dV_1 + dV_2 = 0 \rightarrow dV^1 = -dV^2$

****** $S^1 + S^2 = S \rightarrow$

هناك ال system ال entropy يكون

ما بقدر أحكي

$dS^1 = -dS^2$

(T, V, n) Function

intensive

extensive

$V/n \rightarrow$ intensive

لأن $S > S^1 + S^2$ أي

system:

$\Rightarrow$ This is natural since the system is isolated from the surroundings. The loss in one subsystem must appear in the other as gain.

Mathematical derivatives & mapping to first law:

$P(x, y, z)$

$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial x} \right)_{yz} dx + \left(\frac{\partial P}{\partial y} \right)_{xz} dy + \left(\frac{\partial P}{\partial z} \right)_{yx} dz$

constant

dependent

independent

$\Rightarrow$ Consider the entropy to be a function of (U, V, n) .

From the definition of partial & total derivatives:

$S(U, V, n)$

$dS^1 = \left(\frac{\partial S^1}{\partial U^1} \right)_{V^1, n^1} dU^1 + \left(\frac{\partial S^1}{\partial V^1} \right)_{U^1, n^1} dV^1 + \left(\frac{\partial S^1}{\partial n^1} \right)_{U^1, V^1} dn^1$

$$dS^2 = \left(\frac{\partial S^2}{\partial U^2} \right)_{V^2, n^2} dU^2 + \left(\frac{\partial S^2}{\partial V^2} \right)_{U^2, n^2} dV^2 + \left(\frac{\partial S^2}{\partial n^2} \right)_{U^2, V^2} dn^2$$

First law of thermodynamics for an open system :-

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV + (-g) dn$$

من های اکادمی و لکچر
لیست بنسبتی انه

$$\frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{T}$$

$$\frac{\partial S}{\partial V} = \frac{P}{T}$$

$$\frac{\partial S}{\partial n} = -g$$

⇒ From the equality of the thermodynamic function and the energy balance for each subsystem we can write :-

$$dS^1 = \frac{1}{T^1} dU^1 + \frac{P^1}{T^1} dV^1 - \frac{g^1}{T^1} dn^1$$

$$dS^2 = \frac{1}{T^2} dU^2 + \frac{P^2}{T^2} dV^2 - \frac{g^2}{T^2} dn^2$$

$$dS = dS^1 + dS^2 = 0$$

$$0 = \left(\frac{1}{T^1} - \frac{1}{T^2} \right) dU^1 + \left(\frac{P^1}{T^1} - \frac{P^2}{T^2} \right) dV^1 + \left(\frac{g^1}{T^1} - \frac{g^2}{T^2} \right) dn^1$$

ما راجع یغوت (1 or 2)

$$dU^1 = -dU^2$$

* من آمو معادلة لازم كل جزء
من أموادها يكون يساري منفرد

$$0 + 0 + 0$$

لأن النتيجة بالهم (U, V, n) ما

يتقيد على بعض لهيك كل جزء

لازم يساري منفرد ومن هون

بنستنج شروط الاتزان .

Equilibrium Conditions :-

$\Rightarrow S$ is a max , or $ds = 0$ for all system variations at constant (n, U, V) .

$\Rightarrow$ Consequently, the individual terms are zeros. Therefore the equilibrium conditions are:-

① $T^1 = T^2$

② $P^1 = P^2$

③ $g^1 = g^2$

* لازم

يساور في جميع

أجزاء ال system

بعض النظر لكم جزء مسقطه

* لازم يتحقق ال 3 شروط حتى نحكي

انه عنا اتزان .

(KJ/kg)

$$g = h - TS$$

الطاقة

كمية

الطاقة في ال system

work

عشان نطلع

لازم يعبر جزء



$T' = T_2 \rightarrow$ thermal equilibrium.

$P' = P_2 \rightarrow$ mechanical equilibrium.

$g' = g_2 \rightarrow$ material or chemical equilibrium.

لها الحرارة تكون مختلفة يكون عنا driving force heat transfer

بالتالي ما عنا اتزان بلعنه ال driving force عكس الاتزان بس قلبي بعير اتزان.

$P_1 \neq P_2 \rightarrow$ work transfer

$g_1 \neq g_2 \rightarrow$ mass transfer

$T_1 \neq T_2 \rightarrow$ heat transfer.

Example :

Use the information in the steam tables to show that Eq. 7.1-9c is satisfied at 100°C & 0.10135 MPa ?

	$h \text{ (kJ/kg)}$	$s \text{ (kJ/kg} \cdot \text{K)}$	عنا اتزان بين ال (v & L) عند
✓	2676.1	7.3549	
L	419.04	1.3069	هنا الحرارة والمغظ

$$G^L = h - TS$$

$$= 419.04 - (373.15)(1.3069) = -68.6 \text{ kJ/kg}$$

$$G^V = h - TS$$

$$= 2676.1 - (373.15)(7.3549) = -68.4 \text{ kJ/kg}$$

$$G^L = G^V$$

في التاب
تكون حالية.

Stability Analysis :-

⇒ A stable equilibrium state will be established when S is a max. The first derivative equal zero.

⇒ to check for max conditions, we have three possible values of the second derivative.

$S \rightarrow \max$

$G \rightarrow \min$

$S \rightarrow \max$

لما تكون المشتقة الأولى $\frac{\partial S}{\partial(i)} = 0$

الاولى صفر يكون max أو min

أو inflection point لهيك بحكم من

خلال المشتقة الثانية.

$\frac{\partial^2 S}{\partial(i)^2}$

$\frac{\partial^2 S}{\partial(i)^2}$

max

(-ve)

stable equilibrium

min

(+ve)

unstable equilibrium

inflection point

(0)

metastable equilibrium

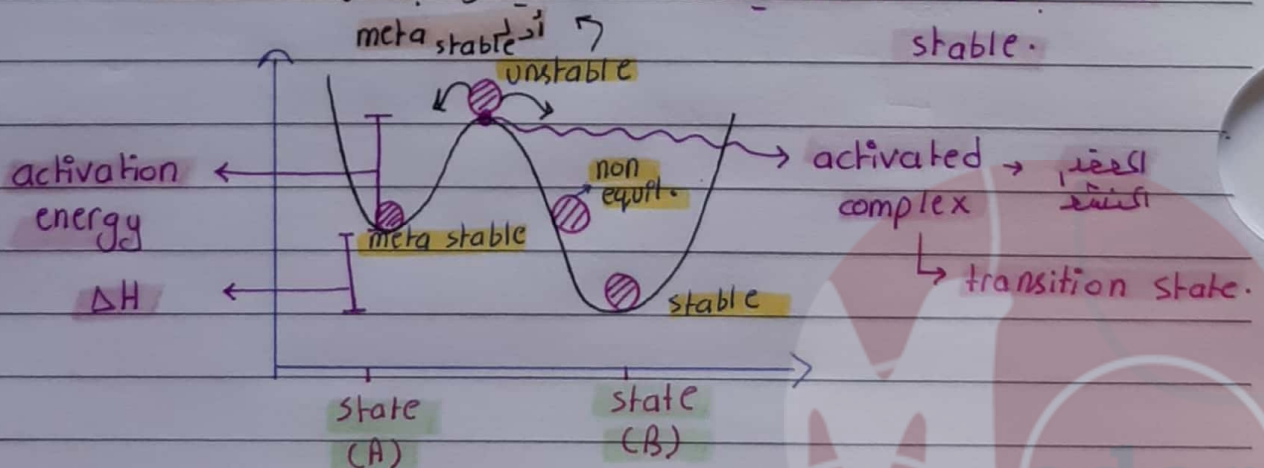
عشان ال system يكون stable لازم ال energy تقل.

هاد الحكي بالنسبة لـ S أما لا

أي حركة بتغلها لـ stable

$G \rightarrow \min$ يكون ال (min) هي ال

stable.



Equilibrium in pure component system :-

=> Three types of equilibria must be satisfied to have equilibrium established under all constraints

- 1- Thermal equilibrium. $T^1 = T^2 = \dots = T^N$
- 2- Mechanical equilibrium. $P^1 = P^2 = \dots = P^N$ → متساويات
- 3- Chemical equilibrium. $g^1 = g^2 = \dots = g^N$ في جميع أجزاء النظام

The chemical potential :-

The molar Gibbs free energy of pure component is also known as chemical potential (μ)

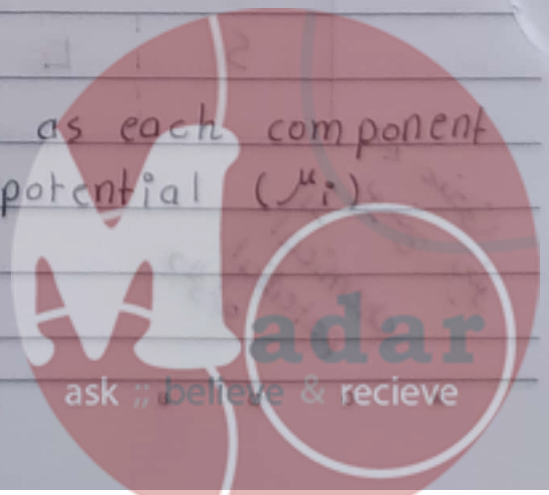
=> because it is the thermodynamic potential of the chemical species at constant T & P .

=> If the chemical potential in one phase is higher than in another phase, the species will migrate into the phase with the lowest chemical potential.

=> If the chemical potential is the same in two or more phases, then the species can exist with equal probability in any of these phases.

For a pure species "chemical potential" & "molar Gibbs free energy" are synonymous.

For mixtures, there is a distinction as each component in the mixture has its own chemical potential (μ_i)



Mathematics of the chemical potential

$dg = v dP - s dT \rightarrow$ Chemical potential for pure substance

① constant P :-

$\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_P = [-s]$
 يعني سالب
 يعني هي القيمة تقل

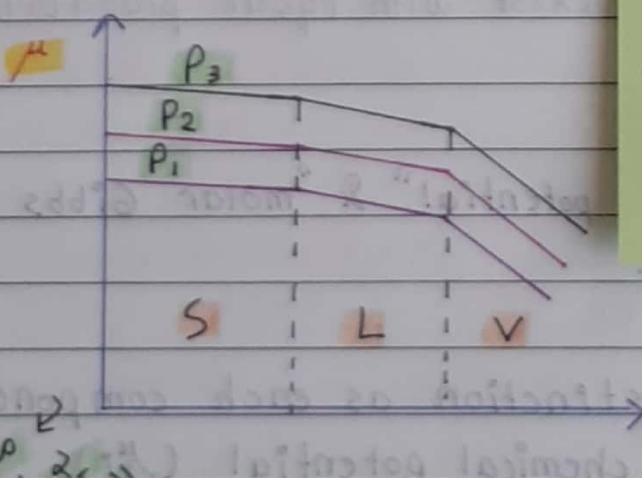
② constant T :-

$\left(\frac{\partial g}{\partial P}\right)_T = [v]$
 داتفا
 موجبة

لـ g
 بتغير بشكل
 طوني مع P عند
 ثبات درجة الحرارة

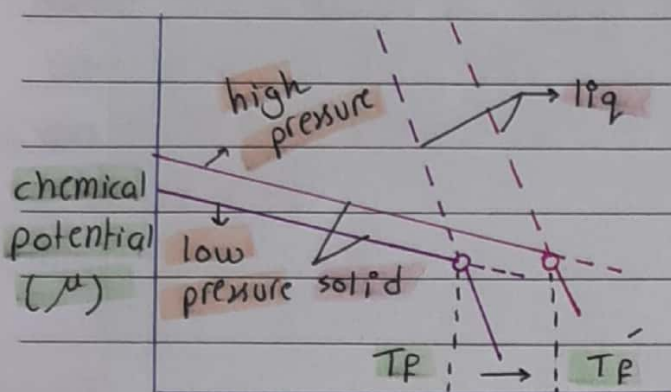
* نلاحظ في كل phase التغير عكسي
 الـ curve تازل بس التأثير الكبير
 موجود بالـ v_{ap} وبالـ v_{li} أقل توي
 وبالـ s_{olid} حليل نسبياً.
 * $P_3 > P_1$ لأن $\mu_3 > \mu_1$ ومثل ما حكينا
 عند ثبات الحرارة العلاقة طردية بين P
 و μ فلان $P_3 > P_1$ عشان بدنا يكون
 اكمل موجب

$slope = \mu_3 - \mu_1$
 $P_3 - P_1 \leftarrow$ اكبر من P_1

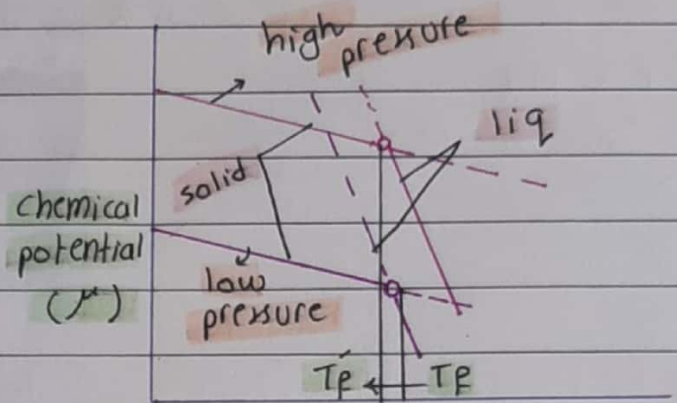


الـ g بتغير بشكل
 طوني مع P عند
 ثبات درجة الحرارة
 chemical potential
 ودرجة الحرارة





(a) Temp (T)



(b) Temp (T)

(water)

① molar volume < molar volume of solid of liq

② $\mu(s)$ increases less than $\mu(l)$
∴ Freezing Temp rises

① molar volume > molar volume of solid of liq

② $\mu(s)$ increases more strongly than $\mu(l)$
∴ Freezing Temp lowered.

Example :-

The standard molar entropy of liquid water at 100°C is $86.8 \text{ J/K}^\circ\text{mol}$ & of water vapor at the same T is $195.98 \text{ J/K}^\circ\text{mol}$. It follows that when the Temp is raised by 1 K the change of chemical potential ?!

$$\Delta\mu(L) = -S(L) \times \Delta T = -87 \text{ J/mol}$$

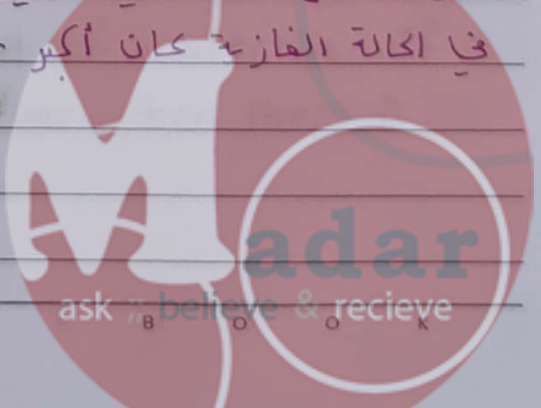
$$\Delta\mu(V) = -S(V) \Delta T = -196 \text{ J/mol}$$

عند 100°C كان

عنا اتران لما رافنا

الحرارة قل ال μ في الحالتين ولكن النقصان

It is follows that the vapor is the stable phase at the higher Temp so vaporization will be spontaneous.



التزيج :-

$P = \frac{mg}{A}$
 وزن الجسم
 مساحة
 الرجل أو
 حذاء التزلج
 الضغط
 على المنطقة
 وأنها تتزلج

$$P = \frac{(70)(10)}{(0.3)(0.1)} \leftarrow \text{القدم} = 20000 \text{ Pa} = 0.2 \text{ bar}$$

$$P = \frac{(70)(10)}{(0.3)(0.001)} \leftarrow \text{المنزج} = 20 \text{ bar}$$

ما تزيد الحنفه بحير التزج

أسهل لأن الـ melting point قلت
ما بهما مقدار الفقمان ، حرارة البلج
مفرد الـ melting مثلاً قلت بعدد
نفس يعنى لازم تكون الـ phase ← 19.

في الطبقة الحبيطة بسكنى هذا النزج
بتقوله الثلج في مولد ١٩١٩ نتيجة
المحقق في بنته حبيبي النزج أسهل
وسهل اكثر نزج يمشي.

✱ در دشته عنی أهله شؤد لكاء < > :-

لوما عا شذوذ للعاء كان لما الدنيا
تتلج اثلج راح ينزل لأعماق البحر أو
النهر ويتراكم ويقتل الأحياء البحرية .
شذوذ اعاء على اثلج يوم خوف البحر
وفي عا أوكسين ؟ اي في البحر هتقدر
الخلوقات تتعامل مع هذا الأوكسين
وتعيش لفاية ما يذوب اثلج ويرفع
الأوكسين ينزل ويذوب مرة ثانية
(عبارة عن cycle)

حَكِيمًا عَنْ الْكَرِيمِ فِي حَالِ حُدَايَا

يروح على الكرخ بدون ما يرجع >
كيف ممكن بدأ حياة جديدة
وتكون عنا أوكسين وما .

حالة ما إلهيا لازمة بس من غلط
نكتبها $\nabla > \nabla : \nabla$

water the most studied
the least understood.

Example :-

Calculate the effect on chemical potentials of ice & water of increasing the pressure from 1 bar to 2 bar at 0°C . The mass density of ice is 0.917 g/cm^3 & that of water is 0.999 g/cm^3 under these conditions.

$P \rightarrow \text{change}$ & constant T

$$\Delta \mu = V \Delta P$$

$\rightarrow$ molar volume m^3/mol

ice :- $\rho = 0.917 \text{ g/cm}^3$

$$V = \frac{1.09 \text{ cm}^3}{\text{g}} \times \frac{18.02 \text{ g}}{\text{mol}} \times \frac{1 \text{ m}^3}{(100 \text{ cm})^3} = 1.97 \times 10^{-5} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

$$\Delta \mu = (1.97 \times 10^{-5}) \times (2 \times 10^5 - 1 \times 10^5) = 1.97 \text{ J/mol}$$

water :- $\rho = 0.999 \text{ g/cm}^3$

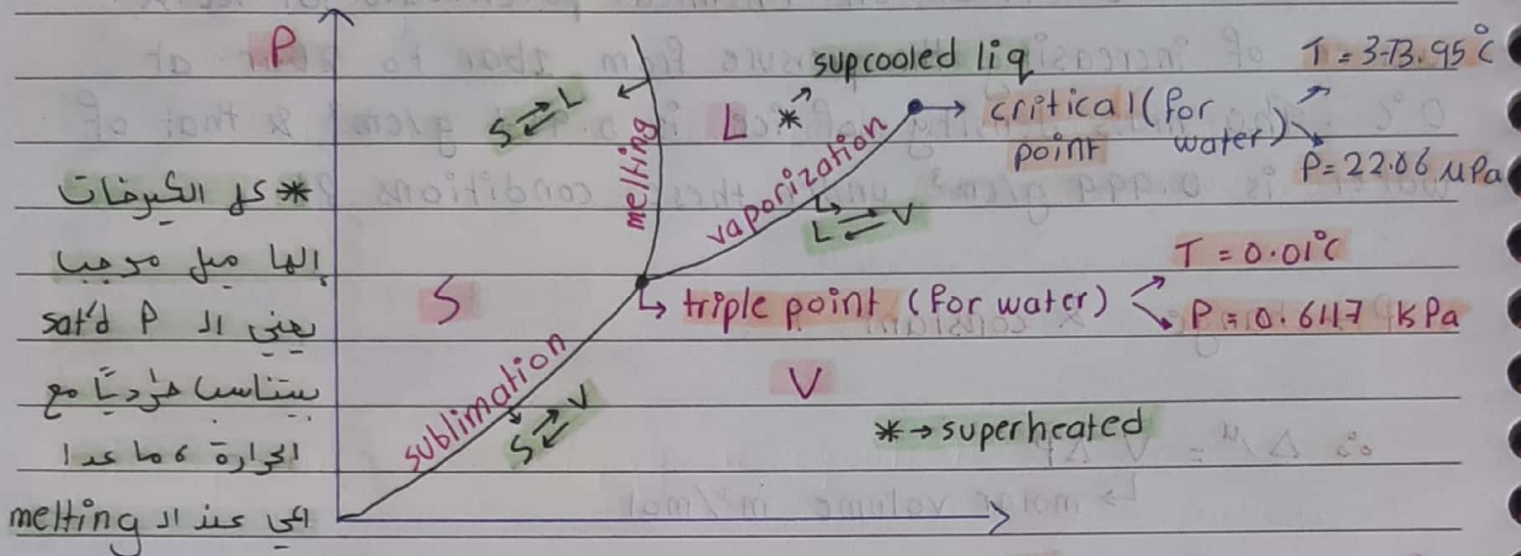
$$V = \frac{1.00 \text{ cm}^3}{\text{g}} \times \frac{18.02 \text{ g}}{\text{mol}} \times \frac{1 \text{ m}^3}{(100 \text{ cm})^3} = 1.80 \times 10^{-5} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

$$\Delta \mu = (1.80 \times 10^{-5}) \times (2 \times 10^5 - 1 \times 10^5) = 1.80 \text{ J/mol}$$

$\rightarrow$ comment :-

The μ of ice rises by more than that of water, so if they are initially in equilibrium at 1 bar, then there is tendency for the ice to melt at 2 bar.

Phase diagrams :- P-T Projection :-



* على الكيفيات

إلها ميل موجب

يعني الـ P

بمتناسب عكسياً مع

الحرارة كما عدا

melting

يكون العلاقة عكسية

* لو اردنا نقطة على أي من

الكيفيات راح يكون عنا اتران يعني

الـ P & T متساويان لا

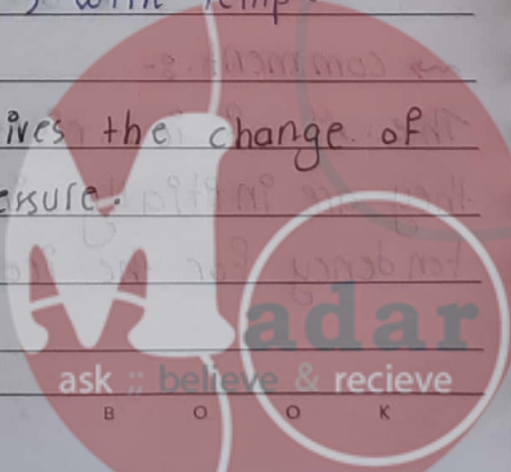
$$\text{at equilibrium} \Rightarrow g^I = g^{II}$$

Equilibrium Curve's Meaning (P-T projection) :-

1- slope of $(V \rightleftharpoons L) \rightarrow$ gives the rate of change of vapor pressure of liq with Temp.

2- slope of $(V \rightleftharpoons S) \rightarrow$ is equal to change of vapor pressure of solid (sublimation pressure) with Temp.

3- The inverse of slope of $(L \rightleftharpoons S) \rightarrow$ gives the change of the melting Temp of the solid with pressure.



Slopes of Equilibrium Curves :-

⇒ The slopes of all coexistence curves can be found from the equality of Gibbs Free energy (chemical potential) at equilibrium

$$g^I = g^{II} \quad \text{at } DP \text{ \& } DT$$

ما يحتاجه (II or I) لأنهم متساويان عند الاتزان.

$$-S^I dT + V^I dP = -S^{II} dT + V^{II} dP$$

$$(V^I - V^{II}) dP = + (S^I - S^{II}) dT$$

$$\left(\frac{dP^{sat}}{dT} \right)_{g^I = g^{II}} = \frac{S^I - S^{II}}{V^I - V^{II}} = \frac{\Delta S^{sat}}{\Delta V^{sat}} \rightarrow \text{Clausius equation}$$

له التغير بالمتغير

مع الحرارة يساري

ratio بين ΔS و ΔV

هاد الحكي لا 3 كبريات

تبع الاتزان

من عالية لأن (ΔS) قيمة غير قابلة للقياس

(abstract) كوما بغير أنقل من حرارة منخفضة

لارتفاعه إذاً بي أبذل (work)

$$g^I - g^{II} = (H^I - TS^I) - (H^{II} - TS^{II})$$

$$S^I - S^{II} = \frac{H^I - H^{II}}{T}$$

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

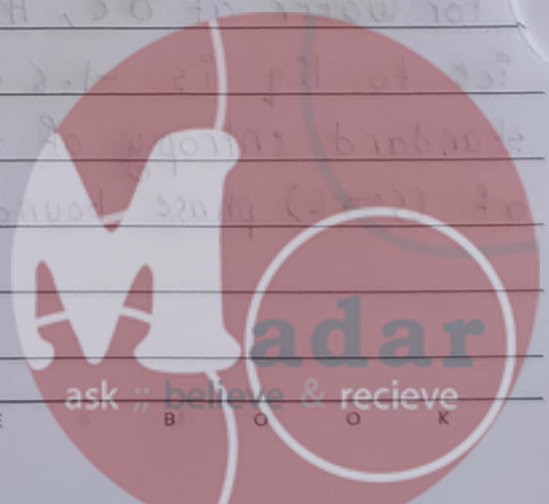
لناخذ هاي

T → constant

لأن عشي اتزان وينفصلها بالكمادات

وبيلعنا

Clapeyron equation



$$\left(\frac{dP^{sat}}{dT} \right)_{g^I = g^{II}} = \frac{\Delta S^{sat}}{\Delta V^{sat}} = \frac{\Delta H^{sat}}{T \Delta V^{sat}}$$

→ This is an exact equation derived from Thermodynamics.

مع هائي الكفاءة أفضل لأن ΔH ممكن نختارها كما زادت الحرارة زادت Δh

Interpreting the Clapeyron equation :-

1 ΔH , ΔV , ΔS

↓
non-zero

↓
يكونوا zero بس عند ال
critical point

$\left(\frac{\Delta H}{T \Delta V} \right)$ هائي موجبة
دائما ماعدا بال
($S \rightleftharpoons L$) بتكون سالبة.

2 none of coexistence curves has a zero slope.

→ ما معنا zero slope لأن ΔH واد
 ΔV واد ΔS دايما موجبات دمتهم
موجبة.

3 Generally, the heat of fusion & ΔV on melting are positive :-

1 - leads to +ve slope
($S \rightleftharpoons L$) curves.

2 - water is an exception.

Example :-

For water at 0°C , the standard volume of transition of ice to liq is $-1.6 \text{ cm}^3/\text{mol}$, and the corresponding standard entropy of transition is $22 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$. The slope of ($S \rightleftharpoons L$) phase boundary at that Temperature is

$$\frac{dT}{dP} = \frac{\Delta V}{\Delta S} = \frac{-1.6 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}}{22 \text{ J/K} \cdot \text{mol}} = -7.3 \times 10^{-8} \text{ K Pa}^{-1}$$

إذا تزايد الضغط بعدد 100 bar راح تقل الـ
Freezing point لـ water بعدد 0.73 K

Clausius - Clapeyron Equation :-

⇒ Applies to vapor - liquid & solid - vapor equilibria :-

$$V_g \gg V_L \leadsto \Delta V^{\text{sat}} = V^v = RT/P$$

1000 ضعف الـ liq

From ideal gas
low (S) T

$$\frac{dP^{\text{sat}}}{dT} = + \frac{\Delta H}{TV^v} = \frac{\Delta H}{RT^2/P} \Rightarrow \frac{d \ln P^{\text{sat}}}{dT} = \frac{\Delta H^{\text{sat}}}{RT^2}$$

ما يقدر أفضل وأكامل مبثورة لأن

ΔH يتغير مع الحرارة ، يعني لازم أعرف علاقتها بالحرارة

عشان أكامل لازم ΔH تكون ثابتة ، ويكون ثابتة لما يكون

range of Temp حليلي

$$\ln \frac{P^{\text{sat}}(T_2)}{P^{\text{sat}}(T_1)} = - \frac{\Delta H^{\text{sat}}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

ln P function

بالـ T ، العلاقة بين
P & T حرارية وأسية.

علاقة $\ln P$ & $1/T$ →
خطية وإكسل $-\frac{\Delta H}{R}$

This equation can be used for:

1- Correlation of vapor pressure in a narrow interval.

2- Interpolation of vapor pressure data.

3- Extrapolation of vapor pressure data.

⇒ The latent heat of vaporization is not constant, it decreases with Temp & vanishes at critical point.

⇒ From steam table:

T(°C) P(KPa)

10 1.2276

20 2.3385

30 4.2461

40 7.38

100 101

← هون عنا
36 صغف

→ بنلافنا اني

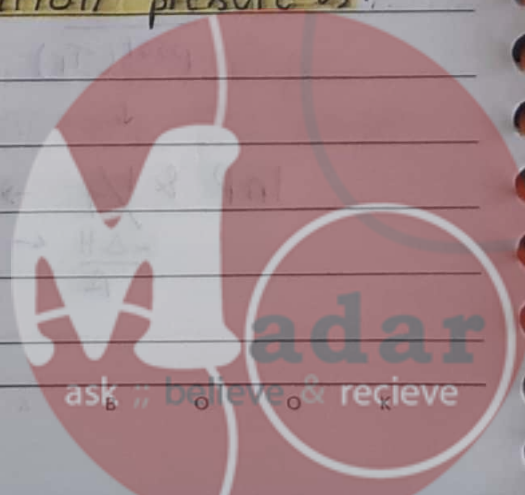
ال P بتتضاعف

بشكل اسي

#Example :-

$\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$, can be used as feed gas to grow films of GaAs. Estimate the enthalpy of vaporization of $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ from the data of saturation pressure vs.

Temp :-



$T(K)$	$p^{sat}(kPa)$
250	2.04
260	3.3
270	7.15
280	12.37
290	20.45
300	32.48
310	49.75

* اول اشي بنرسم العلاقة بين

$$\ln p \text{ و } 1/T$$

↓

بفتح عنا خط مستقيم

↓

$$\text{slope} = -\frac{\Delta H}{R}$$

↓

ومن هنا نطلع

ΔH

$$-\frac{\Delta H}{R} = \text{slope} = -4222.1 \text{ K}$$

$$\Delta H = 35.12 \text{ kJ/mol}$$

Vapor pressure models :-

1- Clausius - Clapeyron →

$$\ln p^{sat} = A - B/T$$

2- Antoine →

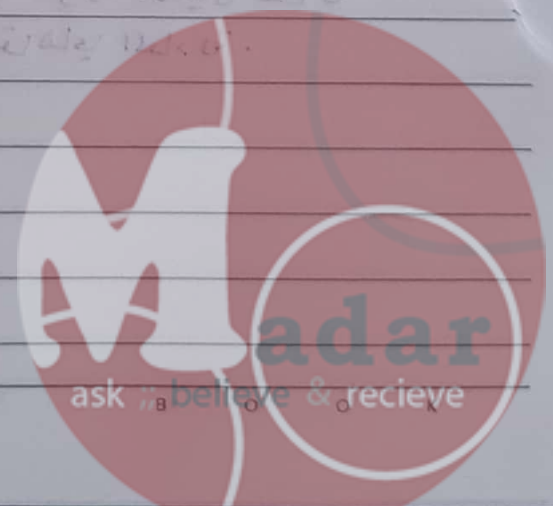
$$\ln p^{sat} = A' - \frac{B'}{T+C'}$$

عل shift
الحرارة بعتبار C'

3- Riedel →

$$\ln p^{sat} = A'' + \frac{B''}{T} + (C'' \ln T + DT^6)$$

و DT^6 هاد اشي



4- Harlecher - Braun →

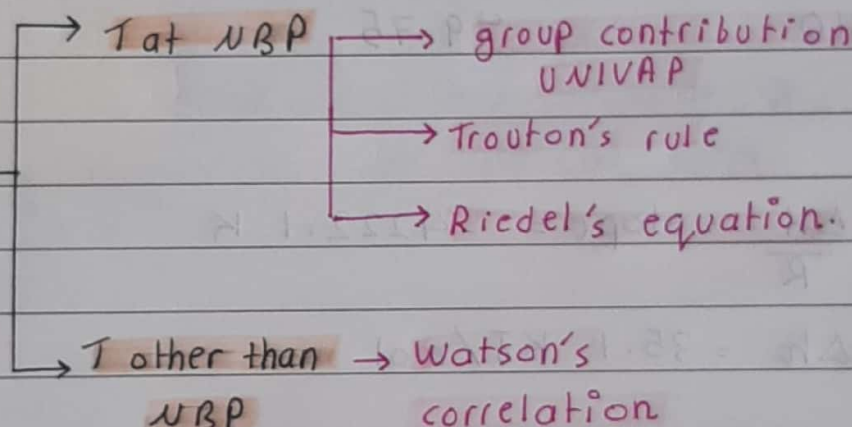
$$\ln p^{\text{sat}} = A''' + \frac{B'''}{T} + C''' \ln T + \frac{D' p^{\text{vap}}}{T^2}$$

هاي أعقد
معادلة لهيكلي

أدق معادلة بتحتاج (Trial & error) عشان خلها .

Estimation of latent heat of vaporization :-

* latent heat of vaporization



Estimating Δh^{vap} at normal boiling point (NBP) :-

1 atm درجة الغليان عند

1- Trouton's rule :-

gives a rough estimate

$$\Delta h^{\text{vap}} = 10$$

الدقة قليلة

بس بتحتاج درجة حرارة الغليان عشان

أحسبها هاي المعادلة .

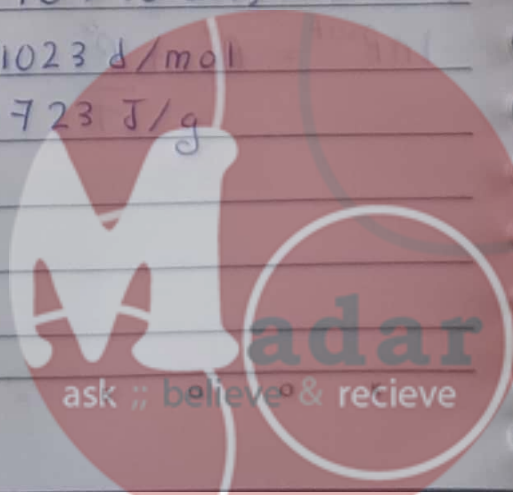
For H_2O :-

$$T = 373.15 \text{ K}$$

$$\Delta h^{\text{vap}} = 10 \times (8.314) \times (373.15)$$

$$= 31023 \text{ J/mol}$$

$$= 1723 \text{ J/g}$$



2- Riedel's equation:-

gives estimates to within 5% of experimental values. مقارنة بـ Trouton's

$$\frac{\Delta h^{vap}}{RT} = \frac{1.092 (\ln(P_c) - 1.013)}{0.930 - T_r}$$

Δh ما يتبخر سائلة هالفا
تفعل سائلة يعني أنا بيلتو
ولاحظ طاقة

For H_2O :-

$$T_r = \frac{373.15 K}{647} = 0.576$$

$$P_c = 221 \text{ bar}$$

$$T_c = 647 K$$

$$\Delta h = (373.15)(8.314) \left(\frac{1.092 (\ln(221) - 1.013)}{0.930 - 0.576} \right)$$

$$= 42053 \text{ J/mol}$$

$$= 2336 \text{ J/g}$$

Estimation at $T \neq T_{NBP}$:-

$\Rightarrow$ The Watson's correlation may be used to estimate the latent heat of vaporization of liquid from knowledge of a single point.

$$\frac{\Delta h_2}{\Delta h_1} = \left(\frac{1 - T_{r2}}{1 - T_{r1}} \right)^{0.38}$$

إذا عرف Δh عند

حرارة معينة مثل T_1

تكون للغليان ، بقدر أوجد Δh

جديدة عند حرارة ثانية .



Δh_2 at 300°C :-

$T_1 = 373.15$

$T_2 = 300^\circ\text{C} = 573.15\text{ K}$

$T_{r1} = \frac{373.15}{647} = 0.576$

$T_{r2} = \frac{573.15}{647} = 0.88$

$$\Delta h_2 = \left(\frac{1 - 0.88}{1 - 0.576} \right)^{0.38} \times 2257$$

 Δh_1

$$= 1397 \text{ kJ/kg}$$

* معلومة ما اليا لازمة :-

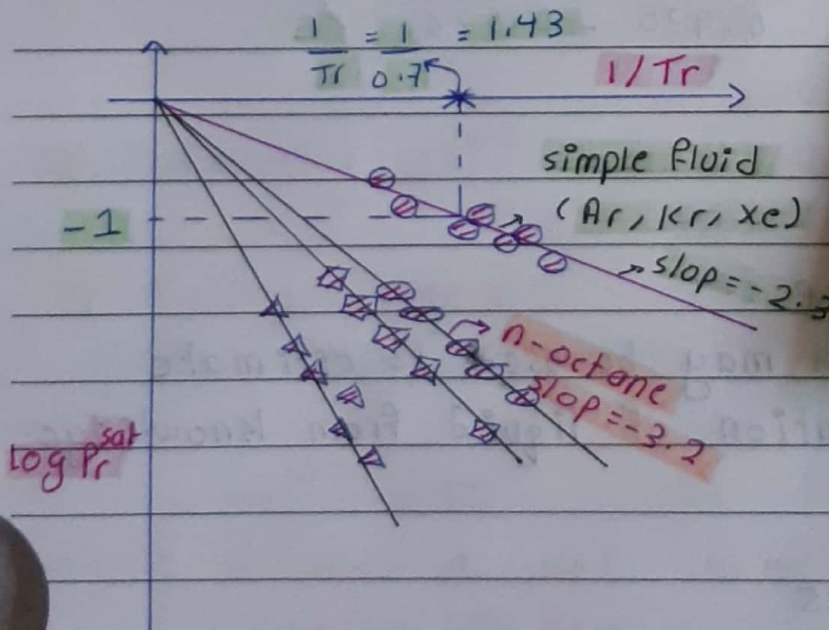
احنا بنعرف 30 000 000 مادة

كيميايئة بنعرف حوالي 5000 مادة

للكارة الجديدة أكبر من

القدرة بالتالي Δh_2 يكونأقل من Δh_1

Pitzer's Acentric Factor :-

* العلاقة بين $(1/T_r \text{ و } \log P_r^{\text{sat}})$

لكل المواد لازم يكون خط مستقيم

وكل المواد تقع عليه بس Pitzer

لا خط اني مش كل المواد تقع على نفس الخط.

يحي تقع على نفس الخط غالبًا الغازات البسيطة (Ar, Kr, Xe) شكل ذراتهم

كروية لأن المدارات مكتملة.

* قال Pitzer اني هاد الاختلاف

(مش كل المواد على نفس الخط) يعتقد

على شكل المادة ، كلما كان شكل

المادة بعيد عن ال sphere يكون

الخط أبعد عن خط ال simple fluid

* كل ال simple fluid على $T_r = 0.7$ يكون $\log P_r = -1$ وبقيت المواد أعلى

من هات واحد هات الب .

ask :: believe & recieve

Pitzer's Acentric Factor : Definition :-

⇒ The Two parameter corresponding states Theory (CST) fails to correlate data other than these for simple fluids.

⇒ Development of the acentric factor (to deviate from spherical shape of simple fluids) :-

$$w = -1 - \log(P_r^{sat})_{T_r = 0.7}$$

simple fluid ← لا ← المادة الثانية ← إلى مختلف أشكالها ← عن الـ sphere
 ليس 0.7! لأن معظم المواد المعنوية الـ Boiling Temp مقارنة مع T_r تحصل على $T_r = 0.7$

* The acentric factor (w) :-

1 - For simple fluids (K_r, A_r, x_e)

$$w = 0$$

$$-1 - -1 = 0$$

2 - $w(+ve)$ For all other fluids

** Exception ⇒

Quantum fluids (H_2, He, Ne) which do not conform to CST unless some effective critical parameters are introduced.

H_2, He, Ne
 ← يميزهم أنهم مواد خفيفة والكمالات الأخيرة قريبة جدًا للنواة يعني في تأثير للنواة عليهم.



$$\text{Ar} \rightsquigarrow w = -0.004$$

$$\text{Xe} \rightsquigarrow w = 0.002$$

قريبة للصفر

$$\text{CH}_4 \rightsquigarrow w = 0.008$$

نبلا عنها انها قريبة من الصفر لأن

شكله قريب لا sphere.

كلما زدنا عدد ذرات الكربون في
الأتان كان الشكل أبعد عن ال sphere
الباقي w كانت أكبر وأبعد عن الصفر.

w إليها علاقة بشكل الجزيء

كل ما الشكل كان أبعد عن

ال sphere راح تكون w إليها

أبعد عن الصفر.

w للأدكنيات أقرب للصفر من

الأدكنات لأن الألكين يحتوي على رابطة

ثنائية يتخلي شكل الجزيء أقرب لا

sphere.



Fugacity in pure component systems :-

→ Fugacity → الهروبية
هي مقياس يقيس انطباع عن الحالة
المرجوة بـ phase معين هل يفضل
تفضل فيه أو بدورها تروح لـ phase
ثاني كقابلية الحالة أنها تترب
من phase لـ phase نتيجة أن
الـ Fugacity عالية .

Fugacity → مقياس مرتبط بـ
G وأي شيء ينطبق على الـ
Fugacity

at equilibrium
→ Fugacity → min

كلما كانت الـ F عالية يعني الخوف
في موضوعه فيها الحالة مثل منطبة .

Residual gibbs energy :-

⇒ Chemical equilibria establishes the equality of the
molar gibbs energy of the phases that are present.

⇒ Alternative forms suitable for calculations can be
obtained .

$$G = G^{IG} + G^R$$

لـ Ideal gas (المستقي) Residual
عدي الفرق بين القيمة الفعلية والـ Ideal gas

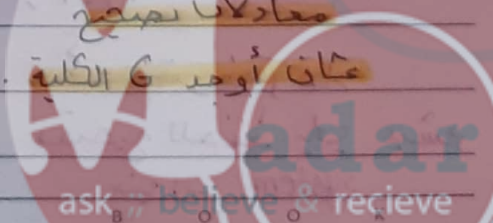
$$G = 10$$

$$\rightarrow \text{Ideal gas} \rightarrow 7 \rightarrow \text{so } G^R = 3$$

$$G = 16$$

$$\rightarrow \text{Ideal gas} \rightarrow 7 \rightarrow \text{so } G^R = 9$$

G
معجب بوجودها بطريقة
مباشرة فالأفضل أن تكون
G^{IG} + G^R
معادلات تصبح
عشان أوجد الـ الكلية



⇒ This equation can be written for the any phase
liq & vap

$$G^V = G^L$$

$$(G^{IG} + G^R)^V = (G^{IG} + G^R)^L$$

2 phase

على نفس الظروف

$$G^{RV} = G^{RL}$$

الـ G^{IG} يتوزع

Definition of fugacity :-

⇒ The equality of residual gibbs energies among phases is equivalent to the chemical equilibria equation, but has the advantage that it involves residual properties, whose calculation does not require a reference state.

الـ G^R لا يلزمنا

Reference state

$$P = P \exp\left(\frac{G^R}{RT}\right) = \Phi P$$

وحدة ضغط

unit (fugacity coefficient)
less

وحدة ضغط

حرفنا الـ P

بدلالة G^R

Φ قيمها اكبر من

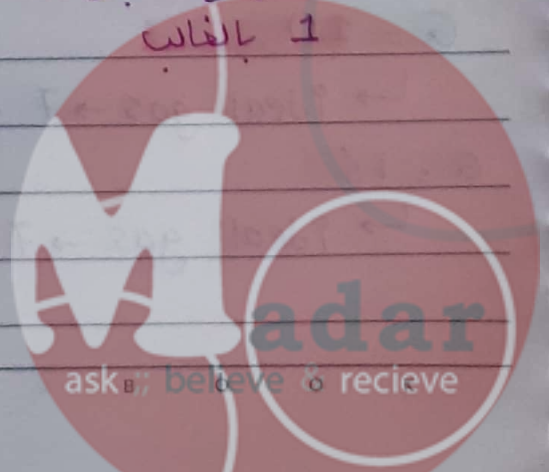
1 بالفاب

$$\Phi = \exp\left(\frac{G^R}{RT}\right) \Rightarrow \ln \Phi = \frac{G^R}{RT}$$

كـ ينقدر نجتزها

لتحقيق للمنفذ الي بيشر

منه الـ system



For ideal gas $\Rightarrow$

$f = P \rightsquigarrow$ because of $G^R = 0$

$\phi = 1$

Chemical equilibrium in Terms of fugacity :-

$\Rightarrow$ Since the residual gibbs energy is the same in both phases, the fugacity at saturation satisfies the conditions :-

$$f^V = f^L$$

$$\phi^V = \phi^L$$

$\Rightarrow$ The equality of fugacities is an alternative statement of the necessary & sufficient condition for phase equilibrium. $اد ف في أ ك ه الح ا ب ا ت الس ل عة بال ا ت ر ا ن$

1 - It is the basis for all phase equilibria calculations whether we are dealing with pure substance or with mixtures.

2 - The equality of fugacity coefficients is a special result & applies to pure substance only.

Fugacity in the ideal gas state :-

$\Rightarrow$ The limiting values of fugacity & its coefficient in the ideal gas limit follow easily by noting that $G^R = 0$ in this limit :-

$$\lim_{P \rightarrow 0} f = f^{IG} = P$$

$$P \rightarrow 0$$

$$\lim_{P \rightarrow 0} \phi = \phi^{IG} = 1$$

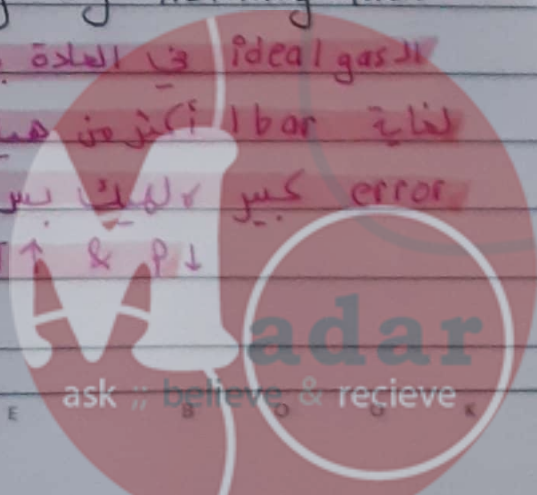
$$P \rightarrow 0$$

الغاز ideal gas في الحالة يكون $G^R = 0$

لغاية bar أكثر من هيك راجع

error كبير $T \uparrow$ & $P \downarrow$

$T \uparrow$ & $P \downarrow$



Relationship of Fugacity to the Gibbs energy :-

Fugacity :- This term comes from the latin Fugere (to flee), refers to the tendency of species to escape to the more stable phase.

$$G(T, P) = G_0(T, P_0 \rightarrow 0) + RT \ln \frac{P(T, P)}{P_0(T, P_0 \rightarrow 0)}$$

$\hookrightarrow$ reference ideal gas
 ← هذا المقياس ينطبق على الغاز المثالي

$$G = G_0 + RT \ln \frac{P}{P_0}$$

$$dg = v dP - s dT$$

$\hookrightarrow$ isothermal

$$\int dg = \int v dP \rightarrow \Delta g = \int v dP$$

$$d \ln \frac{P}{P_0} = \frac{v}{RT} dP \rightarrow \ln \frac{P}{P_0} = \int_0^P \frac{v}{RT} dP$$

لو يعرف الحجم $\leftarrow$ as a function of pressure $\leftarrow$ بكمال متغيرة

* في حاله van der val

↓
يكون التكامل أعقد

لأن P يكون بدلالة

V

شئ بدنا نفعل $\times$

↓
integration by part

$$\int d(PV) = P dV + V dP$$

$$V dP = \int d(PV) - P dV$$

Roadmap to Fugacity :-

⇒ phase :-

1 - vapor

له هو واد
liq أكثر
سيو عا

→ EOS (van der val, ideal gas, ...)

→ corresponding state theory
CSP

→ Tabular volumetric data

ما ينغدر نغيس P مباشرة

بس ينغدر نغيس P واد V

و منهم بحسب P (ما ينغدرنا كثر >)

Tabular volumetric data

$\int_0^P \frac{V}{RT} dP$ → كل لي بي اياه
الحلي واد volume func
↓ of pressure
عنا

numerical integration

function و data
(trapezoidal)

نمشل واد data و ينغدر

step مسارية و ينغدر الحلة
size تحت الحلة

2 - liquid

→ EOS (van der val, ...)

→ Poynting → EOS
اسهل من ال EOS
اسم السحق يي علهما

condensed phase

كثافتهم عالية

3 - solid → Poynting

Calculation of fugacity for compressed liquids :- => Poynting Equation <=>

=> Molar volume is essentially independent of pressure for compressed liquids :-

$$\ln \frac{f}{f_0} = \int_{P_0}^P \frac{v}{RT} dP = \left(\frac{(P - P_0) v}{RT} \right)$$

constant (incompressible) $\rightarrow$ reference $P \rightarrow$ عادة حولين 1 أو 10
specific volume for liq
constant $\leftarrow$ نطلعهم برة إنكامل
Poynting factor (dimensionless)

=> A practical result is obtained if we choose the initial state to be the saturated liquid at the prescribed T :-

$$f(T, P) = f_L(T, P^{sat}) \exp \left(\frac{(P - P^{sat}) v_L}{RT} \right)$$

لأنه P يكون $\leftarrow$ نأخذها على $\leftarrow$ نأخذها على

$$\frac{f}{P} = \phi \rightarrow f = \phi P$$

ال P saturated P $\leftarrow$ أعلى من ال
vapor pressure

$$f(T, P) = \phi^{sat}(T, P^{sat}) P^{sat}(T) \exp \left(\frac{(P - P^{sat}) v_L}{RT} \right)$$

بقدر أحسبها من $\leftarrow$ بقدر أحسبها من

ال vapor (أسهل شيء) $\leftarrow$ الجدول أو Antoine equation
لأنه عند الاتزان $\leftarrow$ أو من أي معادلة
($\phi_L = \phi_v$)

لو كانت P^{sat} صغيرة $\leftarrow$ لو كانت P^{sat} صغيرة
 $\phi = 1$ جدًا يكون
 $\lim_{P \rightarrow 0} \phi = 1$

$$\therefore f = P^{sat} \exp \left(\frac{(P - P^{sat}) v_L}{RT} \right) \rightarrow m^3/mol$$

$$V_L \text{ (m}^3/\text{mol)}$$

ما يكون منتفأ عالي : ↓

$$\rho = 1000 \text{ kg/m}^3$$

$$V = 1/\rho = \frac{1}{1000 \text{ kg}} \times 0.08 \frac{\text{kg}}{\text{mol}}$$

$$= 1.8 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$$

رقم كير صغير يعني داخل ال exp
مغز تقريباً $e^0 = 1$

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

limit ال vapor ال
system pressure ال بتروح P

ال P ال liq بتروح ال
vapor pressure (لأنو بنجني عن
(L-v)

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

Example :-

Calculate the Fugacity coefficient of the saturated liq water at 25 °C :-

$$P_L = P_v = \Phi^{\text{sat}} P^{\text{sat}} \rightarrow T = 25^\circ\text{C} \rightarrow \text{sat'd table}$$

$$P^{\text{sat}} = 3.1698 \text{ kPa} = 0.03143 \text{ bar}$$

$$\Phi^{\text{sat}} = 1$$

$$P_L = P_v = P^{\text{sat}} = 0.03166 \text{ bar}$$

Example :-

Calculate the Fugacity & Fugacity coefficient of water at 25 °C, 100 bar, using data from steam table :-

supcoold water $\rightarrow P^{\text{sat}} \text{ (Pa)}$

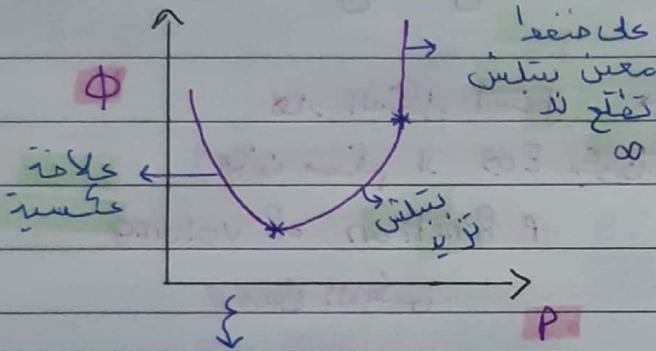
$$\exp \left(\frac{(18 \cdot 10^{-6}) (100 - 0.03166) \times 10^5}{(8.314) (298)} \right) = 1.075$$

حسابه
m³/mol

K

$$P = \phi^{sat} p^{sat} \times (1.075) = 0.034 \text{ bar}$$

$$\phi = \frac{0.034 \text{ bar}}{100 \text{ bar}} = 3.4 \times 10^{-4}$$



* كلما زاد الضغط أو قل (علامة عكسية) (على منغولات متفجرة)

على منغولات عالية عند ضغط معين بتزيد (علامة فردية)

كلما زاد الـ P أو الـ phase يكون منغولات جذا

* بنلاحظ ، تأثير الضغط لـ P للغاز سيكون عكسية ، حتى من كثر الضغط الغاز يقول لـ iq (كل ما أضعف يظل بدو غاز لأن الضغط كافي يولد لـ iq بعدما نقول لـ iq هسا يبلش يزيه الضغط ويحيى عنا قوى تناقص عالية فنزيه الضغط بشكل عالي .

* عند منغولات عملية :-

لما أزيه الضغط يقل الحجم بنسبة أكبر من زيادة الضغط

* عند منغولات عالية :-

زيادة الضغط لا يراهمها بفقان الحجم لأنها وصلت لـ iq

$$Z = \frac{PV}{RT} \text{ constant}$$

ما المقصود كثير

عامل الضرب يزيه بعلامة فعلية

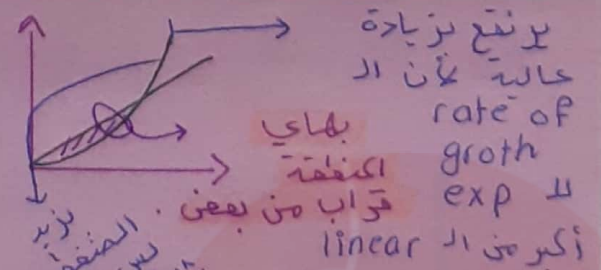
$Z \propto PV$

$$P = \phi^{sat} p^{sat} \exp\left(\frac{(P - p^{sat})V}{RT}\right)$$

constant

constant

موا PV



على نفس الضغط تأثير الحرارة على الـ ϕ دائماً بتزيدها لأن العلاقة بين P أو P exp لهيك بتزيدها الـ ϕ

Fugacity from Compressibility Factor :-

- experimental
- tabular
- EOS

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

⇒ Transform the integration of Fugacity to obtain the result :-

$$\ln \Phi = \int_{P \rightarrow 0}^P \frac{(Z-1)}{P} dP \quad \text{where } Z = \frac{PV}{RT}$$

هنا الشكل أسهل

لأن معظم EOS يكون له

P Function of volume

منش المعنى

van der waal :-

$$\frac{P}{RT} = \frac{1}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$

معطى الخي الـ

v as a function of P

لذلك بغير التكامل معقد

↓

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

هنا أسهل

ideal gas :-

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

$$\rightarrow P = \frac{RT}{v} \rightarrow \ln \Phi = 0 \rightarrow \Phi = 1$$

virial EOS :-

$$Z = 1 + \frac{B(T)P}{RT}$$

second virial coefficient

بجای های

ال Z باستد

$$\ln \phi = \int_{P_0}^P \left(\frac{1 + \frac{BP}{RT}}{P} - 1 \right) dP$$

constant $B \rightarrow$ Function of T only

$$\rightarrow \int_{P_0}^P \frac{B}{RT} dP \rightarrow \frac{B}{RT} (P - P_0)$$

$$\ln \phi = \frac{BP}{RT} = Z - 1$$

من الكعادية RT

الأمثلة ال virial

$$\ln \phi = Z - 1$$

ال Z للعادية

ال Z لها

ideal gas

Example :-

Estimate the fugacity of steam at 300 °C & 70 bar if the only information available is the density of steam at this state, 33.898 kg/m³ :-

$$\frac{V}{P} = \frac{1}{33.898} = 0.0295 \text{ m}^3/\text{kg} = 5.314 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{mol}$$

$$Z = \frac{PV}{RT} = \frac{70 \times 10^5 \text{ Pa} (5.314 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{mol})}{(8.314) (573.15 \text{ K})} = 0.780685$$

$$\ln \phi = 1 - 0.780685 = -0.219314$$

$$\phi = 0.803$$

$$f = 0.803 \times 70 = 56.2 \text{ bar} \rightarrow \text{steam}$$

loosely لأننا متضمن على هاي

الظروف لمتوسط 56 bar من 70 bar

الـ Poynting Factor ← مهم عند
حقوقات متغيرة ودرجات منخفضة
(cryogenic or high P
condition)
لهي الحالة يغير تأثير عالي

$$\frac{(P - P_0)}{R(T)} \rightarrow \text{نقل}$$

يزداد بدرجة كبيرة
وهو ديفين البقاء بالـ volume
على الظروف العادية $\exp(0) = 1$

* اكنال السابق بنقد رنله من
خلال chart موجود بـ سلايد (73)
→ Fig 7.1

الـ chart بين $\log \phi$ & P_r
بحسب الـ P_r & $\log \phi$ يتقاطعهم ويوجد
 $\log \phi$ ومنها بحسب ϕ ، الرسمه
معمولة من معادلة Lee Kesler
لهيك هي أدنى من الـ virial ، الخطأ
في القراءة من الرسات 5% .

The Virial EOS :-

⇒ Second virial coefficients are easily obtained in
compilations or estimated using Pitzer's correlation.

⇒ Third virial coefficients & higher are not easily
obtained or estimated.

الـ z يكون سالبه بعدين تزيد لعينه $\max$
و ترجع تنزل $(\text{cm}^6/\text{mol}^2)$

⇒ Virial EOS is usually truncated to the second term.

الـ B ← معطى الوقت حيقها (-)
لأن حيق z أقل من 1 بعدين يتزيد
مع الحرارة لخايه ما يوصل حرارة
معينه بيقى عندها $B=0$ و $z=1$
بنسفيها (Boyle's Temperature)
attractive = repulsive

بعدين حيق B بيقى (+) ، بس غير
معاده لكثير من الكوا ، احنا بنعرفها
لـ Ar

كل الـ ideal gas $z=1$ بس مش

كل $z=1$ يكون ideal gas

$$0 - 0 = 0 \rightarrow \text{ideal gas}$$

ماعني
لا يجاذبا ولا يتنافر

$$10 - 10 = 0 \rightarrow \text{not ideal}$$

repulsive → attractive

$$(-ve) B \quad z < 1 \rightarrow \text{attractive}$$

$$(+ve) B \quad z > 1 \rightarrow \text{repulsive.}$$

$$\rightarrow \text{cm}^3/\text{mol}$$

Pitzer's correlations for second virial coefficient :-

$$\hat{B} = B^{\circ} + w B'$$

B° ← للكرة spherical (Reference)
 B' ← التصحيح shape (reference)

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

$$\hat{B} = \frac{B P_c}{R T_c} = B^{\circ} + w B'$$

$$B^{\circ} = 0.083 - \frac{0.422}{T_r^{1.6}}$$

$$B' = 0.139 - \frac{0.172}{T_r^{4.2}}$$

إذا الحرارة والحالة معي بقدر
أوجد T_c ومنها بحسب T_r
ومنها بحسب B° & B' ومنها
يوجد $\hat{B}$ ومن $\hat{B}$ أو B
يوجد Z ومنها يعوض بـ
 $\ln \phi = Z - 1$
ويوجد ϕ

Example :-

Estimate the compressibility Factor for steam at 300°C & 70 bar ?!

$$T = 300^{\circ}\text{C} , P = 70 \text{ bar}$$

$$T_c = 647.3 \text{ K} \quad P_c = 220.48 \text{ bar} \quad w = 0.344$$

$$P_r = 0.317489 \quad T_r = 0.885447$$

$$B^{\circ} = -0.42969 \quad B' = -0.14771$$

$$\hat{B} = -0.4805 \rightarrow (-ve) \rightarrow Z < 1$$

$$Z = 0.82771$$

المفروض
نكون حافضينهم

* هنا نعتبر فقط على العتيم إذا صبح أروا

* ما بقدر هون أحيق

ideal gas لأن

المفرد عالي

لأن $B^{\circ} > B'$ هذا الـ term العالي
 $w B'$ التصحيح

Generalized compressibility Factor charts :-

70 سلايد ↓

← chart بين P_r , Z^0 عنا

← chart بين P_r , Z^1 د

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

For sphere

التميع

من كل الكرات
sphere

لو بدنا نطبق هاد الكلي على

المثال السابق

$$P_r = 0.3 , T_r = 0.9$$

* من الرسمة الأولى يتقاطع د

$$Z^0 = 0.8$$

* ومن الرسمة الثانية يتقاطع ويتوجد

$$Z^1 = -0.1$$

$$Z = 0.8 - (0.1)(0.344) = 0.77$$

له بهاي الظروف المعادلات بتعطي قيم قريبة لبعض.

$$dU = Tds - PdV$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial s}\right)_v \quad \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_s$$

Three step process :-

$$(T_1, P_1) \xrightarrow{\text{overall}} (T_2, P_2)$$

① isothermal

③ isothermal

$$(T_1, P=0) \xrightarrow{\text{ideal gas}} (T_2, P=0)$$

② isobaric

ideal gas

$$u = \int C_v dT$$

$$H = \int C_p dT$$

سلايد 73 و 74 بينهم

Two chart

وحدة بين P_r و $\log \Phi^0$

والثانية بين P_r و $\log \Phi^1$

↓

$$\log \Phi = \log \Phi^0 + \omega \log \Phi^1$$

Fugacity from generalized graphs :-
 ⇒ The residual gibbs energy can be calculated from the residual enthalpy & entropy.

$$\frac{H^R}{RT_c} = \frac{H^{R,0}}{RT_c} + \omega \frac{H^{R,1}}{RT_c}$$

* سلايد 72 في 4 chart

$$\frac{S^R}{RT_c} = \frac{S^{R,0}}{RT_c} + \omega \frac{S^{R,1}}{RT_c}$$

⇒ charts have been developed to utilize the Lee-Kessler equation of state with corresponding states theory (reduced units)

$$\ln \phi = \ln \phi^0 + \omega \ln \phi^1$$

Example :-

Determine the Fugacity & the Fugacity coefficient of ethane at $P = 50 \text{ bar}$ & $T = 25^\circ \text{C}$ using generalized correlations :-

$$P_r = \frac{P}{P_c} = \frac{50 \text{ bar}}{48.7 \text{ bar}} = 1.03$$

$$T_r = \frac{T}{T_c} = \frac{298.2 \text{ K}}{305.5 \text{ K}} = 0.98$$

بوجودهم من
 الجداول أو من ال
 thermosolver

$$\omega = 0.099$$

بما انو عرفنا T_r و ω

P_r نخرج على chart في سلايد

73 و 74 وينوجد $\log \phi^0$ & $\log \phi^1$

$$\log \phi^0 = -0.216 \quad \log \phi^1 = -0.060$$

$$\log \phi = \log \phi^0 + \log \phi^1 \times \omega = -0.222$$

في هاي هي ال

$$\phi = 0.60$$

Factor الريشبي

$$F = \phi P = 0.60 \times 50 = 30 \text{ bar}$$

في بالتر اكر على جيبه
 ال ϕ

loosely ال system على هاي

القرود مقرون لضغط 30 bar هو 50

$\Rightarrow$ Since $\phi < 1$, attractive forces dominate

↓ قوة التجاذب بين الجزيئات طاعية
في المثال السابق ، يصرف الجزيئات لأنفسهم
بعضها تحفظ الضغط أي هي عليه

$\Leftarrow$ إذا $\phi > 1$ ← بتكون الـ repulsive forces dominate

على منقوبات
عالية جداً ← لما الضغط يكون عالي جداً الجزيئات

بتقرب لبعض كثير ويهيى قوة تنافر (لما أوصل
منفرد معين الـ repulsive force بتظهر

ترتفع بشكل كبير جداً

Example :-

Calculate the fugacity of benzene at $T = 64^\circ\text{C}$
, $P = 34$ bar using Lee Kesler method :-

charts الـ

$$T_c = 562.1 \text{ K}$$

$$T_r = 0.6$$

→ هسا بنروح

$$P_c = 48.9 \text{ bar}$$

$$P_r = 0.7$$

على الـ chart

وبنوجد $\log \phi^0$ و $\log \phi^1$

$$\phi^0 = 0.04415$$

$$\phi^1 = 0.02145$$

$$\phi = (0.04415)(0.02145)^{0.210} = 0.0197$$

له نفس المادة
بسن ضغطنا زبقتا
مثالها

$$P = \phi P = 0.0197 \times 34 = 0.67 \text{ bar}$$

بـ بتلاحظ انو الضغط الفعلي عننا أعلى من الـ P^{sat}

$$P = 0.59998 \leftarrow (\text{thermosolver})$$

وبالتالي المادة عندي supercooled liq

Poynting method → طريقة ثانية كل السؤال

$$f(T, P) = \phi^{sat}(T, p^{sat}) (p^{sat}) \exp\left(\frac{(P - p^{sat}) V_L}{RT}\right)$$

لـ بقدر احتسابها 1

لـ من الـ

thermosolver (الخيار الثاني) أو يوجد حقيقتها

من الـ thermosolver

الخيار الثالث

من الـ thermosolver

الخيار الرابع

بخط نفس حرارة

الـ system أما الصيغة

فيما صيغة الـ sat

$$= 0.9808 (0.599998) \exp\left(\frac{(34 - 0.599998) \times 10^5}{8.314 (64 + 273.15)}\right)$$

0.00009642

$$= 0.6601 \text{ bar}$$

لا مقلنا

الـ الثري بعين بعين بعين

الـ الشبنة

معدلات
معدلات
معدلات
trial error

Fugacity from cubic equations of state :-

⇒ Convert the integration from volume explicit to pressure explicit to obtain :-

بوضع أدبش الـ Z الـ system

قوية أو بجيدة عن الـ ideal

$$\ln \phi = \ln f(T, P) = \frac{1}{RT} \left[\int_{v=\infty}^v \left(\frac{RT}{v} - P \right) dv \right] - \ln Z + (Z - 1)$$

هناك المعادلة

عملية أكثر لأن

المعادلات الـ P يكون

الـ Ideal و تكاملها ln v
المعقد للـ system يبي
الجيدة من المعادلات
SRK, PR...

أوجهه من أي EOS

Ratio الـ

بين الـ non-ideal والـ ideal

Function الـ v (علنا

integration by part)

$$\int v dP = - \int P dv + f(P, v)$$

Subject:

Chapter 3

31 / 3 / 2022

Soave - Redlich - Kwong
(SRK)

Peng - Robinson → أمثل
(PR) من ناحية أداء

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

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

$$a(T) = 0.42748 \frac{(RT_c)^2}{P_c} \alpha(T)$$

$$a(T) = 0.45724 \frac{(RT_c)^2}{P_c} \alpha(T)$$

$$\sqrt{\alpha(T)} = 1 + K \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right)$$

$$\sqrt{\alpha(T)} = 1 + K \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right)$$

$$K = 0.480 + 1.57\omega - 0.176\omega^2$$

$$K = 0.37464 + 1.5422\omega - 0.26992\omega^2$$

$$b = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c}$$

$$b = 0.07779 \frac{RT_c}{P_c}$$

Cubic EOS coefficients in compressibility form :-

$$Z^3 + a_2 Z^2 + a_1 Z + a_0 = 0$$

	vdW	SRK	PR
a_2	$-1 - B'$	-1	$-1 + B'$
a_1	A'	$A' - B' - B'^2$	$A' - 2B' - 3B'^2$
a_0	$-A'B'$	$-A'B'$	$-A'B' + B'^2 + B'^3$
Z_c	0.3750	0.3333	0.3074

unit less

$$A' = \frac{aP}{(RT)^2}$$

Reduced energy parameter

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

Reduced covolume

Initial Guess For solution :-

- vapor = ideal gas ($Z=1$)
- liquid = Reduced covolume ($Z=B'$)

van der val :-

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \rightsquigarrow \int \left(\frac{RT}{v} - \frac{RT}{v-b} + \frac{a}{v^2} \right) dv$$

$$= RT \ln v - RT \ln(v-b) - \frac{a}{v} \Bigg|_{\infty}^v$$

عشان ما نطلعنا $\ln \infty$ بتستفيد من خواص ال $\ln$

$$= RT \ln \frac{v}{v-b} - \frac{a}{v} \Bigg|_{\infty}^v$$

$$\ln \Phi = RT \ln \frac{v}{v-b} - a - \ln Z + (Z-1)$$

عشان أوجد Φ كيف بي اعرفها؟! بفرقها من ال EOS بجعل trial & error وال v تحتاج P & T و Z

$$Pv^2(v-b) = RTv^2 - a(v-b) \rightsquigarrow$$

$$Pv^3 - Pv^2b = RTv^2 - av + ab$$

$$Pv^3 - Pv^2b - RTv^2 + av - ab = 0 \quad Z = \frac{Pv}{RT} \rightsquigarrow v = \frac{ZRT}{P}$$

$$P \left(\frac{ZRT}{P} \right)^3 - P \left(\frac{ZRT}{P} \right)^2 b - RT \left(\frac{ZRT}{P} \right)^2 + a \left(\frac{ZRT}{P} \right) - ab = 0$$

في المعادلة P بوضئها

بي أعلى Z^3 كاله

ومعاملها 1 لهيك بفرق

المعادلة ب P^2 هلا

$(RT)^3$ من توزيع

مرفق الشايب

$$Z^3 - \frac{Pb}{RT} Z^2 - Z^2 + \frac{ZPa}{(RT)^2} - \frac{P^2}{(RT)^3} ab = 0$$

↓ إعادة ترتيب

$$Z^3 - \left[\frac{Pb}{RT} + 1 \right] Z^2 + \frac{Pa}{(RT)^2} Z - \frac{P^2}{(RT)^3} ab = 0$$

$$A' = \frac{Pa}{(RT)^2}$$

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

نحلي المعادلة
بإضافة بدالاتهم

$$Z^3 - \underbrace{[B' + 1]}_{a_2} Z^2 + \underbrace{A'}_{a_1} Z - \underbrace{A'B'}_{a_0} = 0$$

$$\# Z^3 + a_2 Z^2 + a_1 Z + a_0 = 0 \rightarrow \text{polynomial}$$

لـ بهاي المعادلة تقويًا Range الـ Z

من (0 → 1) لهيك حل هاي المعادلة

أسهل من اي أحيق الـ van der val
مباشرة.

* بنفس الطريقة بقدر أوجد

العلاقة لمعادلات SRK و PR

من van der val الـ volume
احتاج للجزيء مش كل حجم الـ
container

covolume ← b

حجم الجزيئات بكون حصة
مغيرة لكنهما موصف

energy parameter ← a

له علاقة بقوة الجاذب والتنافر
التبادلات مع الجدار بتزيد الضغط
التالي عندي energy لأن الـ F بتزيد

$$Z^3 + a_2 Z^2 + a_1 Z + a_0 = 0$$

معادلة تكعيبية لها معين

هاد الكلي هون مو

مهم بس مش غلط نفرفه

25

$$P = 2b^3 - 9bc + 27b$$

54

discriminator $\rightarrow P^2 - q^3$

$$q = \frac{b^2 - 3c}{9}$$

$$* P^2 - q^3 > 0 \rightarrow \text{one real root} \rightarrow$$

عندي

imaginary له داباتي يكونوا

one phase

conjoget $a+bi$

$a-bi$

$$r = (\sqrt{P^2 - q^3} + |P|)^{1/3}$$

$$Z_1 = \frac{-P}{|P|} \left(\frac{r^2 + q}{r} \right) - \frac{b}{3}$$

$$* P^2 - q^3 \leq 0 \rightarrow \text{three real roots} \rightarrow$$

عندي

saturated

بنادًا على قيم Z بحد

شواد phase بالزبط

$$\theta = \arccos\left(\frac{P}{\sqrt{q^3}}\right)$$

$$Z_1 = -2\sqrt{q} \cos(\theta/3) - b/3$$

$$Z_2 = -2\sqrt{q} \cos((\theta + 2\pi)/3) - b/3$$

$$Z_3 = -2\sqrt{q} \cos((\theta + 4\pi)/3) - b/3$$

طويل بيأخذ وقت
طويل أكثر من لا
trial & error

Solution Methodology for SRK EOS :-

1- Obtain T_c & P_c & w

2- Find $b = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c}$

3- Find $a \rightsquigarrow k = 0.480 + 1.57w - 0.176w^2$

$$\sqrt{\alpha(T)} = 1 + k \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right)$$

$$a(T) = 0.42748 \frac{(RT_c)^2}{P_c} \alpha(T)$$

4- determin A' & B' $\rightsquigarrow A' = \frac{aP}{(RT)^2}$, $B' = \frac{bP}{RT}$

5- evaluate the cubic constants in Z $\rightsquigarrow$ من الجذور يوجد معاملات Z

expression

$$a_2 = -1$$

$$a_1 = A' - B' - B'^2$$

$$a_0 = -A'B'$$

$$Z^3 + a_2 Z^2 + a_1 Z + a_0 = 0$$

6- Solve the cubic for the roots & determine if they fall in subcooled liq, superheated vapor, supercritical or two phase coexistence region.

بفعل عندي معادلة

تكمية بحالها ويوجد قيم Z ويوجد

المعادلة لي راج اكسها كان شوي $\rightsquigarrow$ ويوجد ϕ أو P .

Fugacity expressions for PR & SRK EOS :-

SRK

$$\ln \frac{f}{P} = (Z-1) - \ln(Z-B') - \frac{A'}{B'} \ln \left(\frac{Z+B'}{Z} \right)$$

PR

$$\ln \frac{f}{P} = (Z-1) - \ln(Z-B') - \frac{A'}{2\sqrt{2}B'} \ln \left[\frac{Z+(1+\sqrt{2})B'}{Z+(1-\sqrt{2})B'} \right]$$

⇒ Requires the compressibility factor at the pressure & Temp of interest.

⇒ If the polynomial equation for Z has three real roots, the proper root must be selected based on the phase of the system.

Roots of cubic :-

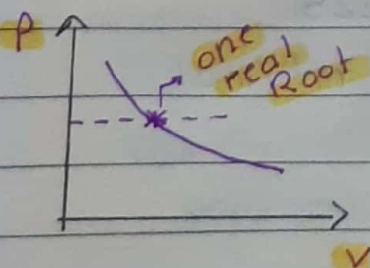
1- $T > T_c$

one real root (molar volume of supercritical fluid)

لو أعلى ضغط
راح يقطع ال
curve بنقطة واحدة
خفف

Two negative or conjugate complex roots with no physical significance.

$a+bi$
 $a-bi$



Chapter 3

5 / 4 / 2022

Subject :

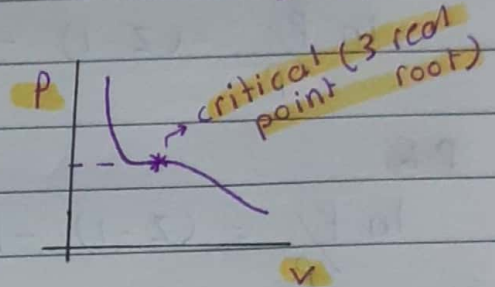
2- $T = T_c \rightarrow$ Three equal real roots

عندي
inflection
point

representing molar
volume of the
critical fluid.

يكون عندي
مكرر 3 مرات

مستويات
للمساحة وحدة
بتكافئ



3- $T < T_c$

عندي

3 Roots

2 phase

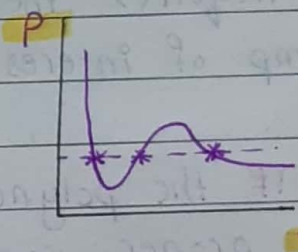
solid
vap

solid
liq

max positive root
for vapor molar volume.

min positive real root
for liq molar volume, if $B > 0$

Intermediate real root for
spinodal or metastable
limits.



Example :-

Calculate the fugacity of CO_2 vapor at $4.5^\circ C$, 15 bar
using SRK equation :-

$T < T_c$

$\rightarrow$ 3 real
Root

$$T_c = -304.2 \text{ K} \quad P_c = 73.8 \text{ bar} \quad w = 0.225$$

$$a = 0.3983 \text{ dm}^3/\text{mol}^2 \quad b = 2.971 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$$

$$A = 0.112141 \quad B = 0.0193049$$

Subject :

Chapter 3

5 / 4 / 2022

$$Z^3 + a_2 Z^2 + a_1 Z + a_0 = 0 \rightarrow \text{يجب قيم } a_2 \text{ و } a_1 \text{ و } a_0 \text{ من الجدول}$$

$$Z^3 - Z^2 + 0.0924639Z - 0.00216488 = 0$$

$$Z_1 = 0.0401352$$

$$Z_2 = 0.0599377$$

$$Z_3 = 0.899927 \rightarrow \max$$

↓
اخترها لأن عندي

vapor.

↓

هنا نروح للحادلة المطلوبة لا

SRK بحسب ϕ

$$\ln \frac{P}{P^*} = \ln \phi \rightarrow \phi = 0.908246$$

$$P = \phi P^* = 0.908246 * 15 \text{ bar} = 13.62 \text{ bar.}$$

$P=35$ ← Roots صارت اقرب

و ϕ لا liq ولا vap فواب بس
سايكون . vap.

$P=39.5$ ← راح يتساو بالتالي عنا
2 phase.

$P=45$ ← حمار عندي phase واحد

لي هو liq ، بقدر اقل P

لغاية ما يتساو $\phi_v = \phi_L$ هون

بيكون عند الـ vapor pressure

* تكملة للمثال :

بحسب قيمة ϕ لا liq لي

هو الـ min بطلع قيمة خيري

عند الـ vapor بالتالي عندي one phase

بنتاري إليها أقل P .

كلما زاد الضغط بقترب من

الـ liq

لو علينا على المقلب مثلاً وبلستنا

نغير من P

Effect of T & P on the Fugacity :-

⇒ The effect of Temp & pressure upon the Fugacity can be derived & are given by :-

$$RT \left(\frac{\partial \ln f(T, P)}{\partial P} \right)_T = v = \left(\frac{\partial g}{\partial P} \right)_T$$

$$\left(\frac{\partial [\ln f(T, P)/P]}{\partial T} \right)_P = -\frac{h(T, P) - h^{\text{IG}}(T, P)}{RT^2}$$

Saturation Pressure from EOS :-

⇒ For phase equilibrium in a single phase system the equilibrium criterion establishes the relationship between P & T at saturation ⇒

$$\phi^v(T, p^{\text{sat}}) = \phi^l(T, p^{\text{sat}})$$

→ This equation can be solved by trial & error.

→ p^{sat} is defined below T_c .



Algorithm :-

=> Numerically, we seek a pressure such that the fugacity coefficients at L & V are the same.

=> This may be done by trial & error.

1- $T_c, P_c, w \rightsquigarrow$ يعرفهم لأي يعرف المعاداة.

2- enter T & guessed value of P $\rightsquigarrow$ يعرف أي نتيجة يبدأ بها للضغط.

3- Compute a & b $\rightsquigarrow$ حسب a و b

4- compute A & B $\rightsquigarrow A = aP/R^2T^2$ & $B = Pb/RT$

5- solve for Z^L & Z^V $\rightsquigarrow$ بشكل معاداة تكعيبية وحل Z * Δ لنا 3 Root

6- compute P^V & P^L $\rightsquigarrow$ حسب P^L و P^V at $Z^{\min}$ (من معاداة الـ SRK) $\rightarrow$ at $Z^{\max}$ in this region

7- Is $\left| \frac{P^L}{P^V} - 1 \right| < 0.0001 \rightarrow$ بعد ما حسب P^L & P^V حسب الـ tolerance إذا حقق الشرط يعني $P^L = P^V$ بالتالي المخطط لي فرغته مع

8- في حال فلع P غلط يعني ما تحقق الشرط

$$P = P \frac{P^L}{P^V}$$

في P^L جديد
في P^V جديد
أول مرة
أول مرة

Phase diagrams From EOS:-

⇒ To obtain the properties of a pure fluid at any prescribed T & P, we need:-

1- An EOS

2- The ideal gas heat capacity as a function of Temp.

⇒ The EOS allows the calculation of:-

1- all residual properties

2- the determination of the phase boundary, namely of the saturation pressure & the properties of the saturated phases.

⇒ Thus we have the tools to compute the entire phase diagram of the pure fluid.

Binary phase diagrams :-

→ two component

K values →

distribution coefficient

كيف المادة يتوزع بين الـ vap و liq
وهي تعتبر الأساس لـ distillation

Relative volatility →

كيف يغير التوزيع (مادة معارضة)
بإداة α (K) ← يتكون المادة وحدة
الـ distillation فيه معايير متى يستخدم
ومتى لا بناءً على هاهي المصطلحات

The lever - Rule →

زي ما كنا نحسب quality من
الرسعة ، هون راج نضبطها على
الـ mix ، لأنو الـ concept
نفسه ، راج يكون عندي
phase diagram بس مختلف عن
الـ quality .

* أهم الـ separation process :-

- 1- distillation → 50%.
- 2- liq-liq extraction → 20%.
- 3- another separation Tech
30%.

* أول اثنين هم الأهم (70%) دايماً
يفكر فيهم لأنو بنحرف كل شيء عندهم
باني تغنيات الفصل مش كثير متغيرات.

* راج فكي كان عن الـ
Ternary system of LLE

وعن الحالات لي يكون عندي
two liquid phase
فيها (partially miscible liq)

Azeotropes راج فكي عن
وعن VLE بس مش عند الحدود
العادية (high P & T)

* Pure :-

⇒ Any property is a function of T & P only.

⇒ Molecules are always surrounded by similar species (self interactions)

الجزئيات تتكون محاطة بنفسها يعني سلوكها (متميزتها) ما يتغير نتيجة وجودها بـ mix يكون هو الطائي.

⇒ Possible phase equilibria: VL , VS , LS , or VLS .

⇒ Phase behavior simple & not frequently encountered.

* Mixture (multicomponent system) :-

⇒ Any property is a function of T & P & x where x is the composition.

لازم أعرف نسب المواد.

⇒ Molecules are surrounded by both like (self interactions) & unlike species (cross-interactions).

تتكون الجزئيات محاطة بنفسها أو cross بينها وبين الأشياء الثانية (على الأغلب هي تتكون الطائفة)

⇒ Balance of self & cross-interactions creates phase behavior that is not seen in pure fluids.

التوازن بين الـ self

والـ cross هو لي بكم متميز الـ mix

⇒ Phase equilibria: VL , LL , VLL , VS , LS , etc.

لـ لا يعني طبيعتين معاً أكثر من

multi. لا

طبقة مع بعض ليس بالعادة يتعامل

ما يتغير أي الـ phases

مع two liquid

⇒ Phase behavior basis For separations.

طبيعة الـ multi بتلعب دور كبير
بكيف نتعرف عنها ؟

* بالبو تاس معنى يكون عندي
phase 20 من الـ solid بتعنى
الوقت ، كيف بدى أفضل البوتاس
بحاله (KCl) بدون الأملاح الثانية ؟!
لأن الملح solid لما بدى أفضل بفكر بار
crystallization ، أما بيترو وبيرو اعلى
super salt أو يبرد وبتغلد ابينة
اعلى ، بدى اتحكم بالحارة عشان اخفنى
انز بس الملح لي بدى اياه هو لي يتبلور.

Cross - Interactions :-

⇒ The balance of self & cross - interactions creates phase behavior that is not seen in pure fluids.

بتلعب دور كبير بكيف

نتعرف المواد .

1- If cross - interactions are **Favorable**, components from (form) strong mixtures that are more difficult to separate.

لما الـ cross بتكون عالية فيكون صعب تفصل عن بعض
لأنه توابطهم أكبر عندي طاقة عالية عشان اكسر الرابطة بينهم

2- If cross - interactions are **unfavorable**, the mixture is weaker & separation is easier.

فضل المواد بتكون أسهل .

3- If cross - interactions are **strongly unfavorable**, then components may exhibit partial miscibility.

المواد بتتفضل عن

بعض لحالها بدون ما أبذل شغل فيها .

Representing VLE : (VLE) كيف بدنا نغير عن الـ

=> There are three equivalent ways of representing the VLE data :-

1- $P_{xy} \rightarrow \text{constant } T \rightarrow$ نثبتنا الحرارة وبدنا
 يرسم P مع x_1 و P مع y_1
 mole Fraction of vap. نشوف كيف الـ x والـ y
 mole Fraction of liq & solid بيتغير مع الضغط

2- $T_{xy} \rightarrow \text{constant } P \rightarrow$ نثبتنا الضغط وبدنا
 a liq mix boils نشوف كيف الـ x والـ y
 over a range of Temp بيتغير مع الحرارة

3- $x-y$

=> The information contained in any of the methods of representing the data is the same.

=> Some representations are more useful in certain situations, e.g, P_{xy} is more practical for petroleum refineries' atmospheric distillation.

$$F = 2 + C - P$$

Binary system

$$= 2 + 2 - 2 = 2$$

المحل فراكشنز intensive

T, P, x_1, y_1 مجموعهم 1

Four dimensional

وحدة وأثبت الثانية

photo diagram

variables

جديدة

مايقدر يرسم

رسومات الـ

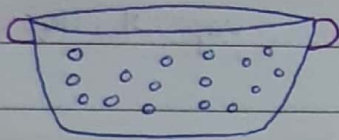
diagram

adar

Bubble point :-

=> The temperature at which the first bubble of vapor forms at a given pressure.
 الحرارة أو الضغط التي عليها يتكون أول فقاعة vap من ال liq (أول فقاعة vap يتكون لما أنقل ال liq ل sat'd condition liq عند درجة الغليان تبعه).

=> Related to vaporization (From liq phase to vap phase).
 related ل liq على الرغم من أن الفقاعة vap.



Boiling point يتعب ، هون أصافوق →
 ال Bubble point لأن
 أكثر من أعلى B.p العلاقة عني أكثر من فقاعة .
 عكسية بين ال B.p و ال vapor P .

↓
 تركيز ال liq
 والفقاعة ماراج
 يكون تبعه .

Dew Point :- الندى

=> The temperature at which the first drop of liquid forms at a given pressure.
 أول حرارة أو ضغطا يتكثف عندها أول قطرة من ال vap (مهم هاد الحكي في الغاز الطبيعي)

=> Related to condensation (From vapor phase to liquid phase).

لو كان عني غاز راج تتكثف المادة الثقيلة بالأول لأنو أي mix إذا
 ال vapor pressure قليل ، بالتالي القطرة ماراج يكون
 ال تركيز المواد لي حولها .
 بلعب بالحرارة أو الضغط
 تبعه احتمالية أو وحدة
 من المواد من ال vap تتكثف

K values & Relative volatility :-

=> The **K** is **distribution coefficient** between two different phases for a certain component defined as :-

K_i ← معامل التوزيع بين الطورين أو مقياساً في
مُدَوَّن معينة كيف بها تتوزع بين الـ liq والـ vap

$$K_i = \frac{y_i}{x_i}$$
 ← ما بهما كثير لأن المادة وحدة .
 mole fraction of vap ← y_i
 mole fraction of liq ← x_i

$K_i < 1$ يكون تركيز أو ترة المادة أكثر بالـ liq
 $K_i = 1$ المادة راح تنقسم بشكل متساوي
 $K_i > 1$ ما عندها ترة تتوزع بصورة تفضيلية بين الـ liq والـ vap راح تتوزع بالـ vap أكثر

=> Measure of tendency of component to concentrate in a certain phase.

=> The **relative volatility** is a measure of the **selectivity** of getting one species in a certain phase preferentially :-

← $\alpha_{1,2} = \frac{K_1}{K_2} = \frac{(y_1/x_1)}{(y_2/x_2)}$
 ← بعضنا انطباع عن شوية بتقارن ratio of distribution coefficient

$\alpha_{1,2} > 1$ → المادة الأولى راح تتركز بالـ vap والثانية بالـ liq
 $\alpha_{1,2} = 1$ → اعمادتين ما بغير أفضل بصورة مفضلة بين الـ liq والـ vap لأنهم متوابع ، ممكن أفضل اعمادتين بالـ distillation وهي كارثة
 $\alpha_{1,2} < 1$ → المادة الثانية راح تتركز بالـ vap والأولى بالـ liq

* K والـ α ممكن يكونوا بالـ 1 لأن اكل فواكش أقل شوية

=> Measure of the selectivity of separation of two components.

Relative volatility :-

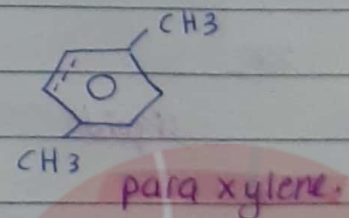
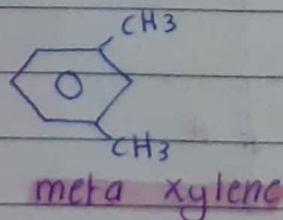
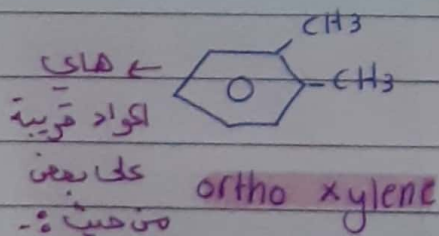
=> Relative volatility is a criterion to determine whether normal distillation is a viable choice to separate the more volatile species from the less volatile species in a mixture.

=> Exclude using ordinary distillation if :-

ما ينبغي استعمل distillation العادية لأن الفصل يكون صعب جدًا يحتاج column طويل فيه trays كثيرة.
 $0.95 \leq \alpha_{1,2} \leq 1.05$ α هي معيار ان يستخدم distillation أو لا

=> Due to the large number of trays required when α is in this range.

=> Does not exclude the use of "super-fractionators".



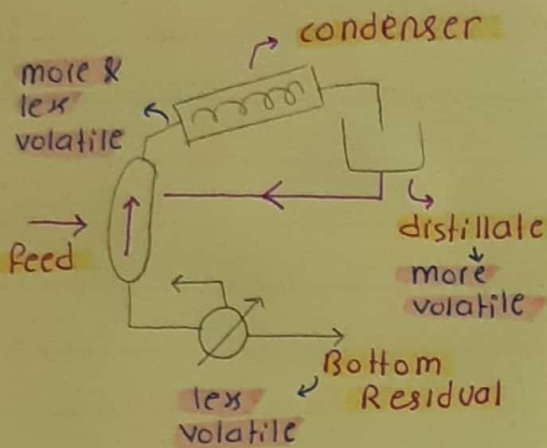
→ لوجيت بي

① shop .

② size .
 الروابط

③ chemical interaction .

أنفصل راج تكون α مرتبة للواحد لـ C_2H_6 يكون الفصل أسهل.
 يجب الفصل 6 وحدة من هاي الكوا مع



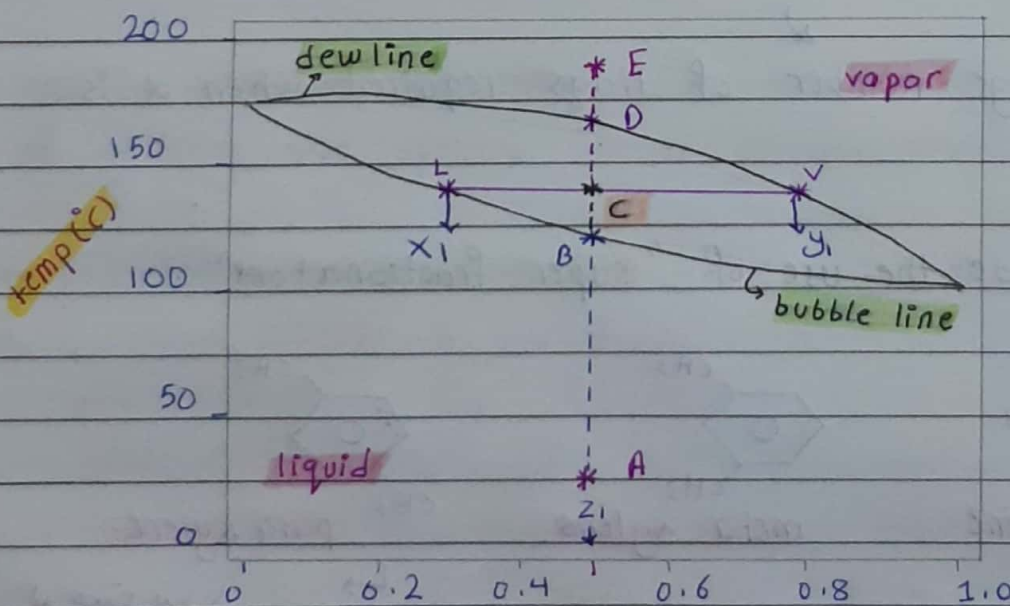
B.p $\uparrow$ $\rightarrow$ less volatile

* كلما زاد عدد ال trays بدل
انوال distillation صار محب

معنى يوملا 300 trays

Txy For n-heptane (1) - n-Decane (2) :-

$\Rightarrow$ Plotted as T vs x_1 & T vs y_1 at constant pressure.



n-heptane $\leftarrow$ تراكنز ال

* ومثلنا عند النقطة B وحمار عنا
 sat'd liq (0% vap , 100% liq)
 النقطة B بتقل ال liq لي عندو
 أول bubble بتكون 13.1
 استقرت بالتسخين راح يسخن ال mix
 ويوصل للنقطة C عند هاي النقطة
 جزء من ال mix بتقل راح يحبس
 بتقل للعادي بنس مو بنفس القيمة
 نتيجة اختلاف α

* النقطة A هي عبارة عن mix
 بين ال heptane وال decane
 بتركيز 0.5 لكل واحد وعند هاي
 النقطة يكون عنا supercooled liq
 في الظروف العادية كراح نبش نسن
 التركيز ماراح يتغير وال phase راح
 تقل نفسها لغاية ما نوصل للنقطة B

* من الرسمة كيف يجدر أوجد ال
 Boiling T للعادتين ؟!
 أول اسوي يروح على أطراف ال curve
 لي عندهم ييلتقوا ال bubble وال
 dew curve وينفردا الحرارة .
 عند تركيز 1 يكون عندي 100%
 heptane والحرارة بتكون 100°C
 عند تركيز 0.5 يكون عندي 100%
 Decane والحرارة بتكون 175°C

* بال pure لما كنا نوفر heat
 لمادة بتتبخر ، بتقل الحرارة ثابتة
 (درجة الغليان هي نفسها درجة
 التكثف)
 أما هون في حال ال mix ال
 استقرت بال heating راح تقل الحرارة
 ترتفع وما راح تثبت
 وهاد هو الفرق الجوهرى بين ال
 pure وال mix

* كيف يجدر أوجد نسبة ال liq
 وال vap لل heptane عند النقطة
 C ؟!

برسم tie line وهو عبارة
 عن خط أفقي يجمع عندي تركيز
 ال liq وال vap مع بعض ، يكون
 أفقي عشان تتعلق شروط الاتزان
 وتكون الحرارة ثابتة ، من نقاط
 تقاطع ال line مع ال curve بقوا
 التراكيز .

* بنلاحظ ان ال heptane راح
 يغلي أبكر من ال decane ، لأن
 ال heptane له أقل Boiling T
 بالتالي بتوقع عند النقطة C يكون
 تركيز ال heptane أكثر لأنه بتقل
 أسرع ولأني جرت جزء من ال liq
 يعني هار عندي جزء vap
 اذا زدت الحرارة أكثر راح يتبخر
 كل mix realie ask

$$K_1 = \frac{y_1}{x_1} = \frac{0.8}{0.3} = 2.67$$

$$K_2 = \frac{y_2}{x_2} = \frac{0.2}{0.7} = 0.29$$

$$\alpha_{1/2} = \frac{K_1}{K_2} = \frac{2.67}{0.29} = 9$$

أكبر من 1 يعني تطايرية الـ heptane
أضعاف الـ decane ويجدر أفضل
بالـ ordinary distillation

* بعد ما تقاطع الـ tie line
راح نلاحظ انو 80% من أول البخر
راح يكون heptane وهما سعة
بدئية لأنو يلي راح يتبخر أول
يلي الو أقل B.p.

تركيز
الـ heptane عند
الأنزات

$$y_1 = 0.8 \rightarrow$$

$$x_1 = 0.3$$

تركيز الـ
decane

$$y_2 = 1 - 0.8 = 0.2 \rightarrow$$

$$x_2 = 1 - 0.3 = 0.7$$

* عند النقطة D تركيز الـ vap
heptane

يكون 0.5 ، أما الـ liq heptane
بجد تركيزه عن هاتو أرسم خط
أفقي من النقطة D لغاية مايقع
الـ bubble line وعندها يثوب
تركيز الـ liq heptane (x_1)
بتطلع تقريبا 0.2

* عند النقطة B تركيز الـ liq
heptane

بفضل مثل ما هو 0.5 ، بس يكون صار
عندي vap heptane كيف بجد التركيز؟
من النقطة B بعشي خط أفقي
لغاية مايقع الـ dew line وعندها
يثوب تركيز الـ vap heptane (y_1) .

* عند النقطة D تركيز الـ

liq Decane أكبر من الـ

liq heptane ، α الـ decane

أقل من الـ heptane لهيت الـ

decane لازم تكون أكثر بالـ liq

للادة الـ less volatile مرشحة

أكثر تكون في الـ liq والـ more

مرشحة أكثر تكون في الـ vap.

The lever - Rule :-

Tie line :- the line that connects the compositions of the vapor & the compositions of the liquid (LV).

$\Rightarrow$ It is a horizontal line & passes through C (mix point) since all three points, L, C & V are at the same T .

$\Rightarrow$ If liquid contains a fraction L of the total number of moles & the vapor contains the remaining fraction $V = 1 - L$.

$\Rightarrow$ The concentration of heptane in the liquid is x_1 , in vapor y_1 , & the overall concentration of heptane is z_1 (That would be the concentration of heptane in point C, 50% in our example).

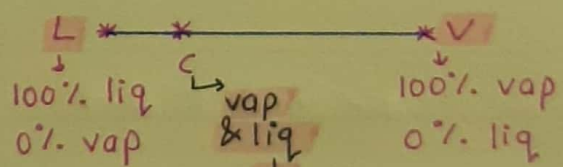
$\Rightarrow$ The mole balance on heptane & the total mole balance give the following two equations :-

$$L + V = 1$$

$$Lx_1 + Vy_1 = z_1$$

$$V = \frac{z_1 - x_1}{y_1 - x_1}$$

$$L = \frac{y_1 - z_1}{y_1 - x_1}$$



* كيف يوجد ال vap Fraction عند هاتي النقطة :-

النقطة C أقرب لـ L يعني نسبة ال liq عندها أكثر منو بدّي أوجد نسبة ال vap عند C حسب ال lever-Rule راج تكون $\frac{LC}{LV}$

Example :-

A 50% by mole solution of heptane & decane is heated to 135°C at 1 atm. Determine the state of the system (vap, liq, vap-liq mix). If this is a two phase system, calculate the amount & composition of two phases?

معلمنا السؤال اني عندي 50% من اكواد عند حرارة 135°C
 ← أنا أعطهم على الـ curve راج اكون عند النقطة (mix)

① composition $\Rightarrow$ He line بنجده من الـ

$$x_1 = 0.3$$

$$y_1 = 0.8$$

② amount of two phases $\Rightarrow$

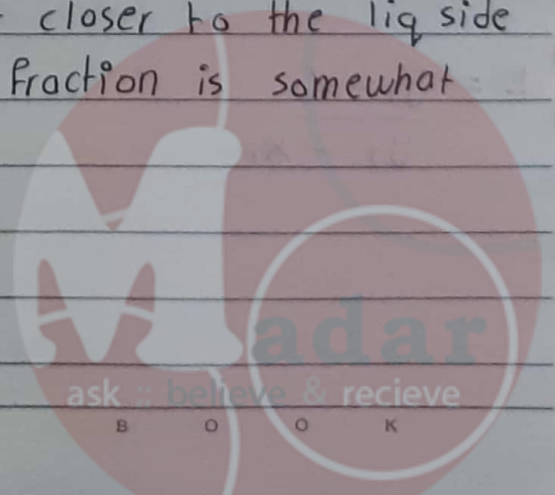
$$L = \frac{y_1 - z_1}{y_1 - x_1} = \frac{0.8 - 0.5}{0.8 - 0.3} = 0.6$$

mix composition

60% liq & 40% vap

$$V = 1 - L = 1 - 0.6 = 0.4$$

* Therefore, 60% is in liq & the rest is vap. Since point C is near the middle of the line VL but closer to the liq side we should have guessed that the liq fraction is somewhat larger than 50%.



في ال mix في فوق بين درجة الغليان والتكثف لل mix على نفس التركيز .

في أي نقطة على ال bubble curve

تقل solid liq ← liq بدو يغلي .

في أي نقطة على ال dew curve

تقل sat'd vap ← vap بدو يتكثف .

في تحت ال bubble curve عند subcooled

في فوق ال dew curve عند superheated

* تذكر ياكي لي حكيانه قبل :-

ال (x_1) ← bubble curve

ال (y_1) ← dew curve

ال mole fraction لا pure للعادة

الثانية على ال 0 والاولى على ال 1 .

عند ال pure ما يغير قها أحكي

مين بتقر على 100°C و 1 atm أو إذا

حكيت مين يتكثف عند 100°C و 1 atm

Example 8.3 :-

A vapor mixture of heptane (1) - decane (2) with $y_1 = 0.5$ is condensed by cooling under constant pressure of 1 atm . What is the composition of the first drop to appear? What is the composition of the last bubble to condense?!

→ the first drop condenses → the system is at dew point

D ← عند $y = 0.5$ برجع خط لغاية

ما يقطع ال dew curve ويعمل خط وبقوا

أديش تركيز ال liq عند هاي النقطة

→ at D

$$x_1 = 0.125$$

$$K_1 = \frac{y_1}{x_1} = \frac{0.5}{0.125} = 4$$

$$y_1 = 0.9$$

$$K_2 = \frac{y_2}{x_2} = \frac{0.5}{0.875} = 0.571$$

$$\alpha_{1,2} = \frac{K_1}{K_2} = 7 \rightarrow \text{أكبر من 1 مرة}$$

$$K_2$$

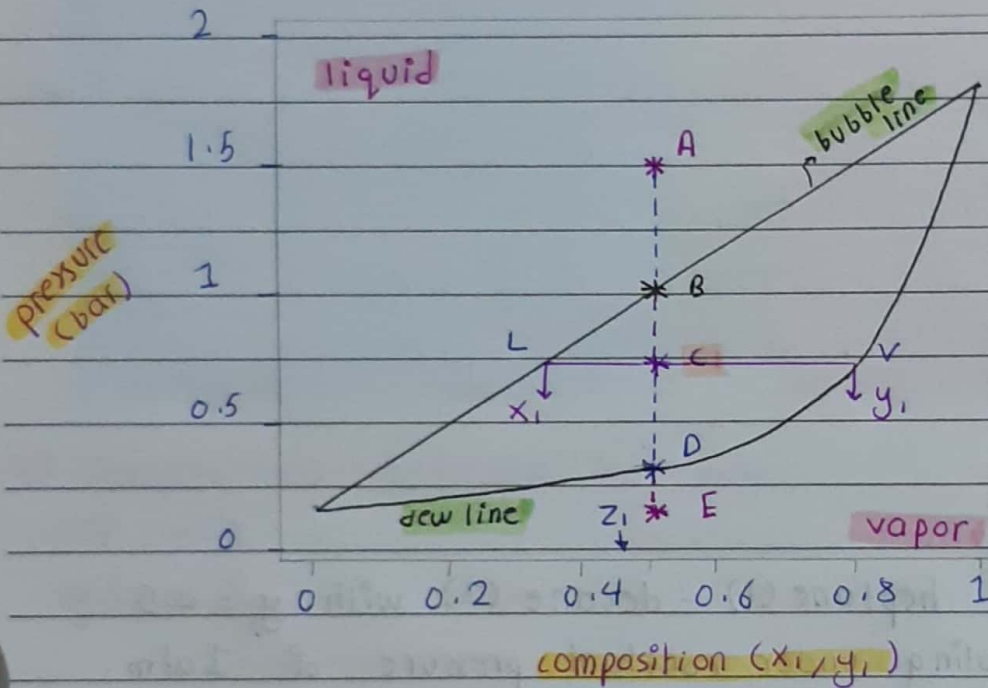
ال Range يعني يستعمل فوق

الفضل الغليانية بسهولة ask : believe & recieve

Pxy Phase diagram :-

⇒ Plotted as P vs x_1 & P vs y_1 at constant Temperature.

↳ at 120°C



* P_{xy} بمطينا انجذاب عن ال
system يبي عنا ١٩١ ideal
أو لا بهاي الحالة يبي عنا مادام
ال bubble curve كان عبارة عن line
فهذا يعني انو ال **Rault's law**
مينح لوصف هذا ال system

vapor Fraction at C ⇒

$$\frac{z_1 - x_1}{y_1 - x_1} \rightarrow L \rightarrow C$$

$$y_1 - x_1 \rightarrow \text{المسافة الكلية من } L \rightarrow V$$

* P_{xy} نفس رسة ال T_{xy}
بس الغزق انو ال bubble curve
يكون فوق وال dew curve
يكون تحت **ليست**؟! لأنو على المنحنى
المائي يكون عندي **subcooled liq**
من فوق ال bubble curve يكون
subcooled.
من تحت ال dew curve يكون
super heated.



* بار P_{xy} بقدر أحكم إذا
المادة غني more أو
less volatile عن طوي ال
• vapor pressure

$P_{vap} \uparrow \rightarrow$ more volatile
heptane

← لو رجت عند نقاط التقاطع bubble
بار dew نقطة ال P_{dew}
 $P_{vap}(\text{heptane}) = 1.57 \text{ bar}$
 $P_{vap}(\text{decane}) = 0.25 \text{ bar}$

* ملاحظة كانت تحت أشكال يلي تحت
comments by choosing
the pressure in flash drum
we can achieve different levels
of separation. If the pressure
closer to bubble line, we
obtain a vap that is highly
enriched in heptane but the
amount that is collected is
small.

Example 8.4 :-

A mixture of heptane & decane at 1.8 bar , 120°C contains 80% by mol heptane. At what pressure should it be flashed to obtain a stream that is 90% rich in heptane? what are the composition of the liquid & the amounts of the two phases?

* ال L يلي تزلت ← يرجع
أكرر نفس العملية، أقلل الضغط
وسيتكون mix وأرجع أفضل هذا
ال mix وهكذا أكثر من stage
تدريجياً يكون أفضل ال more volatile
عن ال less.

وهذا هو الأسترجاع ال
multistage distillation
Flash operation

* وحدة من أهم ال process الهندسة

التي هي عبارة عن Flashing

تقلل الضغط

$F \rightarrow$

يكون

هنا liq

بدي أقل

الضغط عليه

فيكون نقطة ال

mix

↑

Flash drum

Flash separator

ليس أصل ال mix

بفصله عليه ويفصل

ال V فوق وال L

تزلت

mix

↓

Flash separator

ليس أصل ال mix

بفصله عليه ويفصل

ال V فوق وال L

تزلت

mix

↓

Flash separator

ليس أصل ال mix

بفصله عليه ويفصل

ال V فوق وال L

تزلت

mix

↓

Flash separator

ليس أصل ال mix

بفصله عليه ويفصل

ال V فوق وال L

تزلت

mix

↓

Flash separator

ليس أصل ال mix

بفصله عليه ويفصل

ال V فوق وال L

تزلت

mix

↓

Flash separator

ليس أصل ال mix

بفصله عليه ويفصل

ال V فوق وال L

تزلت

mix

↓

Flash separator

ليس أصل ال mix

بفصله عليه ويفصل

ال V فوق وال L

تزلت

mix

↓

Flash separator

ليس أصل ال mix

بفصله عليه ويفصل

ال V فوق وال L

تزلت

mix

↓

Flash separator

ليس أصل ال mix

بفصله عليه ويفصل

ال V فوق وال L

تزلت

mix

↓

Flash separator

ليس أصل ال mix

بفصله عليه ويفصل

ال V فوق وال L

تزلت

mix

↓

Flash separator

ليس أصل ال mix

بفصله عليه ويفصل

ال V فوق وال L

تزلت

mix

↓

Flash separator

ليس أصل ال mix

بفصله عليه ويفصل

ال V فوق وال L

تزلت

mix

↓

Flash separator

ليس أصل ال mix

بفصله عليه ويفصل

ال V فوق وال L

تزلت

mix

↓

Flash separator

ليس أصل ال mix

بفصله عليه ويفصل

ال V فوق وال L

تزلت

mix

↓

Flash separator

ليس أصل ال mix

بفصله عليه ويفصل

ال V فوق وال L

تزلت

mix

↓

Flash separator

ليس أصل ال mix

بفصله عليه ويفصل

ال V فوق وال L

تزلت

mix

↓

Flash separator

ليس أصل ال mix

بفصله عليه ويفصل

ال V فوق وال L

تزلت

mix

↓

Flash separator

ليس أصل ال mix

بفصله عليه ويفصل

ال V فوق وال L

تزلت

mix

↓

Flash separator

ليس أصل ال mix

بفصله عليه ويفصل

ال V فوق وال L

تزلت

mix

↓

Flash separator

ليس أصل ال mix

بفصله عليه ويفصل

ال V فوق وال L

تزلت

mix

↓

Flash separator

ليس أصل ال mix

بفصله عليه ويفصل

ال V فوق وال L

تزلت

mix

↓

Flash separator

ليس أصل ال mix

بفصله عليه ويفصل

ال V فوق وال L

تزلت

mix

↓

Flash separator

ليس أصل ال mix

بفصله عليه ويفصل

ال V فوق وال L

تزلت

mix

↓

Flash separator

ليس أصل ال mix

بفصله عليه ويفصل

ال V فوق وال L

تزلت

mix

↓

Flash separator

ليس أصل ال mix

بفصله عليه ويفصل

ال V فوق وال L

تزلت

mix

↓

Flash separator

ليس أصل ال mix

بفصله عليه ويفصل

ال V فوق وال L

تزلت

mix

↓

Flash separator

ليس أصل ال mix

بفصله عليه ويفصل

ال V فوق وال L

تزلت

mix

↓

Flash separator

ليس أصل ال mix

بفصله عليه ويفصل

ال V فوق وال L

تزلت

mix

↓

Flash separator

ليس أصل ال mix

بفصله عليه ويفصل

ال V فوق وال L

تزلت

mix

↓

Flash separator

ليس أصل ال mix

بفصله عليه ويفصل

ال V فوق وال L

تزلت

mix

↓

Flash separator

ليس أصل ال mix

بفصله عليه ويفصل

ال V فوق وال L

تزلت

mix

↓

Flash separator

ليس أصل ال mix

بفصله عليه ويفصل

ال V فوق وال L

تزلت

mix

↓

Flash separator

ليس أصل ال mix

بفصله عليه ويفصل

ال V فوق وال L

تزلت

mix

↓

Flash separator

ليس أصل ال mix

بفصله عليه ويفصل

ال V فوق وال L

تزلت

mix

↓

Flash separator

ليس أصل ال mix

بفصله عليه ويفصل

ال V فوق وال L

تزلت

mix

↓

Flash separator

ليس أصل ال mix

بفصله عليه ويفصل

ال V فوق وال L

تزلت

mix

↓

Flash separator

ليس أصل ال mix

بفصله عليه ويفصل

* مطلوب بالسؤال المصنف لي بيدي
أنزله عشان يكون عندي 2 phase
يكون فيها 90% vap heptane
داخل عندي الـ heptane وهو الـ
more volatile مقارنة بالـ decane
فإذا بيدي أفضل liq الـ vap راح
يتركز الـ heptane أكثر بالـ vap
Flash

* 80% هي عبارة عن الـ Feed
فأنا عند 0.8 برفع خط لغاية
ما أوصول $P=1.8$ وهاد يكون الـ
Feed ببي راح تكون فوق بمنطقة
الـ subcooled liq وهذا ما بنفعني
لهيك بيدي اعلـ Flashing يعني
بيدي أدخل لمنطقة الـ two phase

* بيدي أشتغل trial & error
بيدي أفرغ حبيبة للمصنف واشوف
التركيز

لنقرض $P=1.1$ الـ average
Range ↓

حمار عندي نقطة في الـ mix يعمل
tie line وبشوف اذا نسبة الـ vap
90% راح نلامظ انواراح يطلع عندي
موت الـ 90% يرجع أمثل المصنف شوي

* عشان أحدد المصنف بنزل خط
من عند الـ $P=1.8$ لغاية ما يوصل
لمنطقة الـ mix وبشوف النقطة لي
عندها تركيز الـ vap heptane يكون
90%
bubble line ←
dew line ←
(0.7 → 1.5) ← هذا الـ range
لي مسح اعلـ فيه Flashing
عشان أكون في منطقة الـ 2 phase

$$L = \frac{0.9 - 0.8}{0.9 - 0.5} = 0.25$$

$$V = 1 - L = 0.75$$

* نزّلنا المصنف الـ 0.1 راح يطلع
النسبة تقريبا 0.89 يعني بيدي
أرفع شوي وهكذا بنقل نكور
هذا الحكي لفصل على vap 0.9
مع ا طريقة ثانية أسهل ؟!
بقاطع الـ 90% مع الـ dew curve
وبرسم tie line وبقرأ المصنف

* Raoult's law :-

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

$$\sum y_i P = \sum x_i P_i^{\text{vap}}$$

$$P \sum y_i = \sum x_i P_i^{\text{vap}}$$

$$\rightarrow 1$$

$$P = \sum x_i P_i^{\text{vap}}$$

$$= x_1 P_1^{\text{vap}} + x_2 P_2^{\text{vap}}$$

$$= x_1 P_1^{\text{vap}} + (1 - x_1) P_2^{\text{vap}}$$

$$\therefore x_1 (P_1^{\text{vap}} - P_2^{\text{vap}}) + P_2^{\text{vap}}$$

$$\rightarrow \text{slope}$$

$$\text{intercept}$$

* ليس bubble curve يكون line

ad heptane و ad decane قَرَاب
لبعض من حيث ad size و ad shap
و chemical interaction ، فأنا بتوقع
أنهم قَرَاب على بعض يشكولي
ideal solution لهين على الأغلب ad
bubble curve راج يكون line لو ماكان
ideal يكون curve طالع أرشاذل.

* عشان يكون عنا ideal solution :-

- 1- shape .
- 2- size .
- 3- chemical interaction.



لازم لكاديتن متشابهو

بهاي الكمافش

* الخلاصة من بي حكيانه قبل عن ad Pxy :-

اعادة ad volatile أكثر بي بي
ايها vapor pressure أعلى حسب

Raoult's law

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

$$k_1 = \frac{P_1^{\text{vap}}}{P}$$

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

اعادة الأوكي

متطابقة أكثر

$$\alpha_{12} = \frac{P_1^{\text{vap}}}{P_2^{\text{vap}}} > 1$$

Example 8.5 :-

A solution of heptane (1) / decane (2) containing 80% by mol heptane at 1 bar is heated under constant pressure until half of the system is vapor. The liq is separated from vapor & is heated again until half of it vaporizes. This procedure, that is creation of 50-50 liq / vap mix & separation of the liq is repeated for a total of five times. Calculate the amount & composition & Temp of remaining liq. (أعمال جدول x, y, T)

ask : believe & recieve

S T A R S N O T E

B O O K

* بس أوصول عند stage 5 راج
نلاحظ انو تركيز ال decane راج
يكون 99% يعني من 20% قدرت
أحصل pure decane تقريباً
ما عنا pure مثان يكون pure
بدا عدد كبير من ال stages
كمية ال liq $\rightarrow L_5$
لي صلت

* بلشنا ب feed يتوي على
decane 20% و heptane 80%
بعدين بلشنا بسخن لغاية ما أوصول
لنقطة بار 2 phase يكون عندها
نفي الكمية liq والسف الثاني vap
وبكر هاي العملية 5 مرات بكل
مرحلة ال liq لي بطلع بوج أعلا
Flashing وأبخر لغاية ما نفي الكمية
liq والسف الثاني vap.

* أديش سعر ال kg الواحد
ونسبة اكلح في كل من %
1- sea water $\rightarrow 0$ (1-3%)
نسبة اكلح
2- Drinking water $\rightarrow 0.001$ (500)
ppm له نسبة اكلح هيك أو أقل يتكون
هاي ابي صالحة للشرب
3- bottled water $\rightarrow 0.5$ (100)
ppm
4- Distilled water $\rightarrow 1$ (0)
له تقريباً

stage 2
 $1 \rightarrow 0.5 \rightarrow 0.25 \rightarrow 0.125$
stage 1 stage 3 stage 4
 $\downarrow \frac{1}{16}$
 $\downarrow \frac{1}{32}$
بكل stage كمية
ال mix لي دخلتها
بها vap وبها liq
بالنهاية آخر stage يكون صلت
3% من المادة $(\frac{1}{2})^5$

* بنلاحظ كل ما بقدر أزيل كمية
الأصلح بتزيد التكلفة.
 $\rightarrow$ heavy water $\rightarrow 10^6$
مليون دولار
kg
نظير هيدروجين
نسبة في
العالم أقل من
1 مليار
يستخدم
في تبريد
المفاعلات
النووية.

* بامثال راج حل
trial & error
كمية ال x وال y
as a function
of T
stage 3
يكون عن
 $x_1 = 2.2\%$ heptane
 $x_2 = 97.8\%$ decane

Distillation :-

⇒ By partially boiling the solution, we enrich the vapor in the more volatile component & the liq in the heavier component.

⇒ Repeating this process as many times as necessary, we can achieve as high of a purity as desired.

* This is equivalent to a series of flash separators.

* The liq from each separator is partially boiled at higher temp & the vap from each stage is partially condensed at a lower temp.

* In this manner, the liq is continuously enriched in the less volatile component, & the vapor in the more volatile one.

⇒ In reality distillation columns accomplish this task through :-

* A series of perforated trays, stacked vertically = the liq drips down to hotter stages & the vapor bubbles up to cooler stages. The entire column is heated at the bottom.

* In packed columns = the column is filled with a packing material such as beads, rings, or other small objects. As the liq trickles down & the vapor rises, the packing material forces the two phases into contact & helps them reach equilibrium with each other.



* في رشفة تحت الحملات =

الشفة تحتوي على column فيه

مجموعة من ال trays
sieves trays

ال vap راح يدخل من تحت ويرعب
الفتحات وال li راح يدخل من condenser
من فوق ويعمل عالق

distillation column
trays
packing

* Distillation :- multi stage
flashing operation .

ال Flash الواحد يستعمل single
stage في ال distillation column
بهاي ال single stage ينزل ال li
لغت وال vap لفوق ال li
بسفحة وال vap بسفحة

Packing (الحشو)

random

يجيب أي
شي تحشو هوا

زي طابان مثلاً

زيادة ال surface area

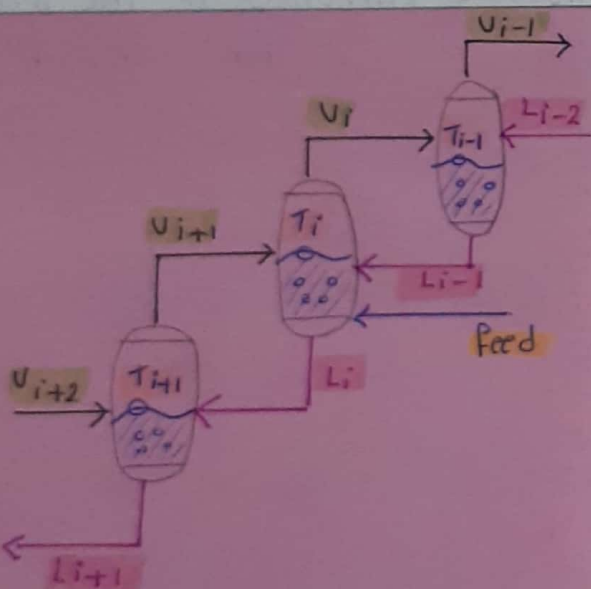
* ال packed bed يكون فيها

pressure drop عالي بس في حال

structural يكون أهل لك بلب
تستعمل

structural

يكون في مرتب
أكثر



Azeotropes :

⇒ Derived From Greeks : $\beta\acute{o}\lambda\eta$ (boil) & $\tau\acute{o}\pi\acute{o}\varsigma$ (turning) combined with the prefix - α (no) to give the overall meaning "no change in boiling".

من أهم المصطلحات في الـ علاقة بال multi component

بجانب التقاء بين الـ bubble و الـ dew بـ 3

نقاط (عند الـ pure) ونقطة بين الـ 1 و الـ 0

⇒ The presence of max or min in the bubble & dew lines.

⇒ An azeotropes is a mix For which $(x_i = y_i)$, the dew point & bubble point curves are tangent to the same horizontal line.

→ At low pressure, the liq phase activity coefficient may be obtained from azeotropic composition from :-

$$y_i (x^{AZ}) = \frac{P}{P_i^{vap}} \rightarrow y_i P = x_i P_i^{vap} \quad y_i$$

→ The relative volatility for an azeotropic mix is unity :-

$$\alpha^{AZ} = 1$$

→ No separation can be achieved of a constant-boiling solution by ordinary distillation.

* بجانب التقاء بنقطة يتعرف

الـ mix عندها كأنو pure وعند

هنا النقطة يكون عندي عقده وهي

نقطة مستقيمة بالـ distillation

line → point ليس!

عند هنا النقطة :-

$$x = y, K = 1, \alpha = 1$$

بـ مستقيم أقدر أفضل بطرق

الـ distillation العادية مباشرة.

Azeotrope types :-

1- min boiling :-

$\Rightarrow$ a min in T_{xy} plane, or max in P_{xy} plane, or is approaching $x=y$ line from above in an xy plane.

$\Rightarrow$ Positive derivations from Raoult's law, when the activity coefficients of at least one species in the mix is greater than unity.

$\Rightarrow$ Common: Water(1) - 2-propanol (2) / Methanol (1) - CCl_4 (2).

2- max boiling :-

$\Rightarrow$ a max in T_{xy} plane, or min in P_{xy} plane, or approaching $x=y$ line from below in an xy plane.

$\Rightarrow$ Negative derivations from Raoult's law, when the activity coefficients of one or more species is less than unity.

$\Rightarrow$ Not common: acetone(1) - chloroform(2).

3- complex

Double

Rare binary systems.

water(1) & *N*-methyl ethylene di amine(2).

Saddle

Ternary system & higher.

30% acetone (1), 47% chloroform (2) & 23% methanol (3)

* azeotropes =>

① min boiling ->

$\min(T_{xy})$
 $\max(P_{xy})$

② max boiling ->

$\max(T_{xy})$
 $\min(P_{xy})$

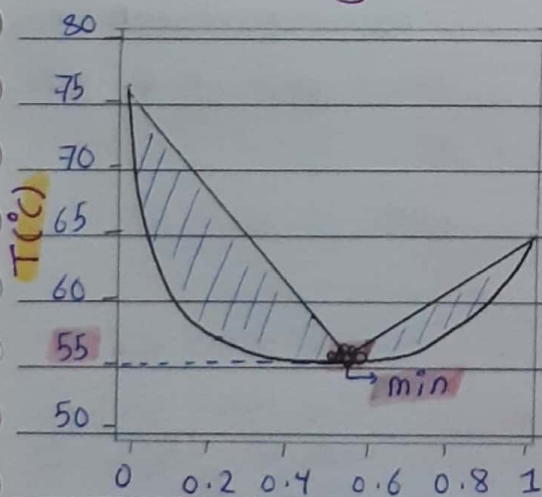
الazeotrops
التي تكون
الazeotrops
التي تكون
 $\max(P_{xy})$
 $\min(T_{xy})$

* في رسعين زي يلي تحت
بس عند

max boiling azeotropes

$\max(T_{xy})$
 $\min(P_{xy})$

* min boiling azeotropes :-

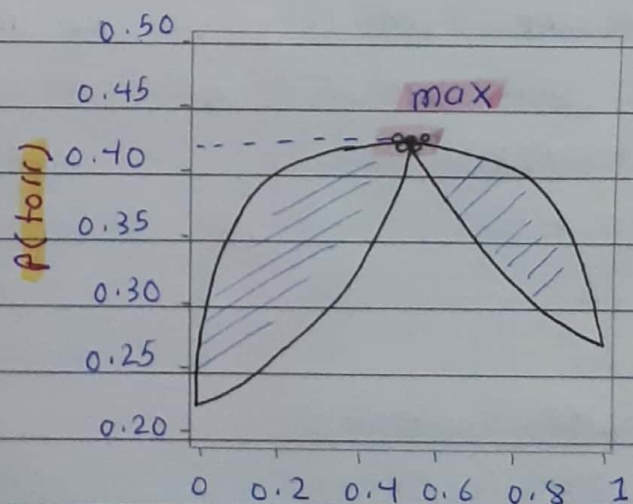


mole fraction
of methanol

من هاي الرسعة

أتمل حرارة بتكون على

azeotropic composition



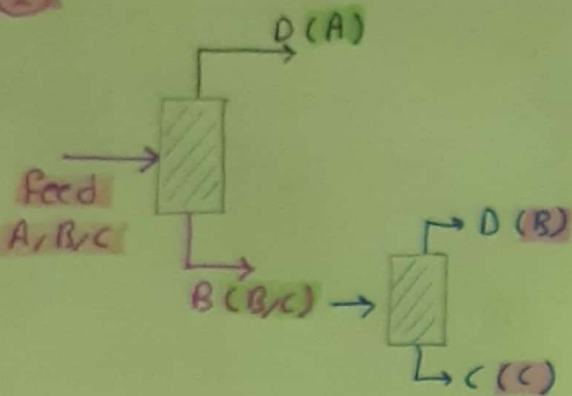
mole fraction
of methanol

* ال T_{xy} عكس ال

P_{xy}

من الرسعة واضح انو أكثر
ممكن أتمله عند تركيز 0.5

(2)



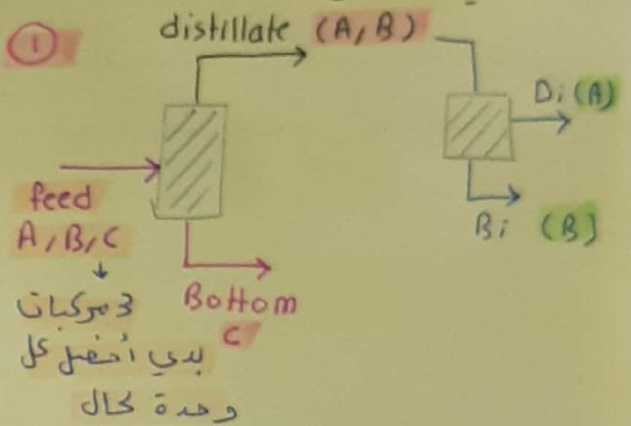
* بناءً على سؤ اختيار طريقة الفصل ؟ !

* عشان أكسر ال azeotropes

بدنا ندخل component ثالث

عنا خيارين للفصل :-

(1)



* كلما بزيد القطر لـ column

بيكون ال column أكبر بالتالي تكلفته عالية ، لهيك بدور على أقل

أقطار ممكن أمصلها وليي بيكعها

هو ال vapor flow rate ، لأن ال liquid

بيجتمع على ال trays يعني معظم الحجم

vap . أنا بحكم أي طريقة فصل

أحسن حسب لي بيصغرين أقل

vap flow rate.



VLE at high P & T :-

⇒ Typical phase diagrams extend over the entire range of composition, from ⇒

$x_1 = 0 \rightarrow$ pure sat'd component 2

$x_1 = 1 \rightarrow$ pure sat'd component 1

↳ observed when both components are below their respective critical points

⇒ If one of both components are above their critical point, the VLE region shrinks & does not cover the entire range of compositions.

* Dew & bubble lines meet at some intermediate point.

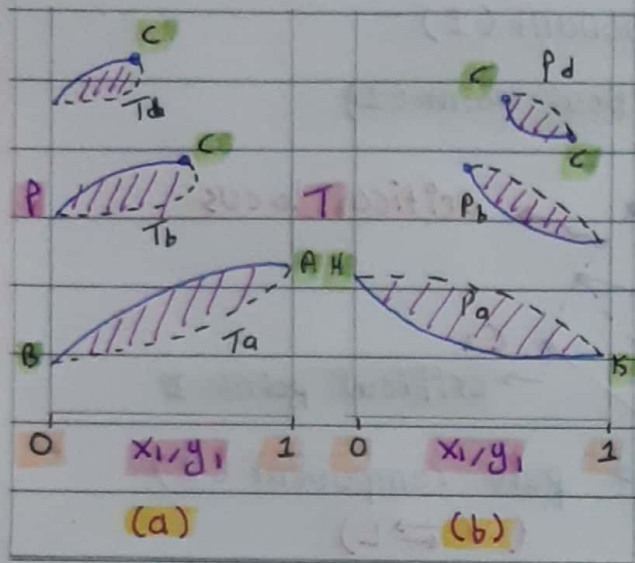
* where the bubble & dew lines meet we have a critical point, which is characterized by its own temp, pressure & composition.

* Identified as the point where the tie line is tangent to the VLE curve.

⇒ Such incomplete phase diagrams occur commonly in systems involving typical gases / solutes (Oxygen, nitrogen) in equilibrium with liq / solvents (water) at room Temp.

↳ The liq / solvent is below its critical temp but the gas is above its own.



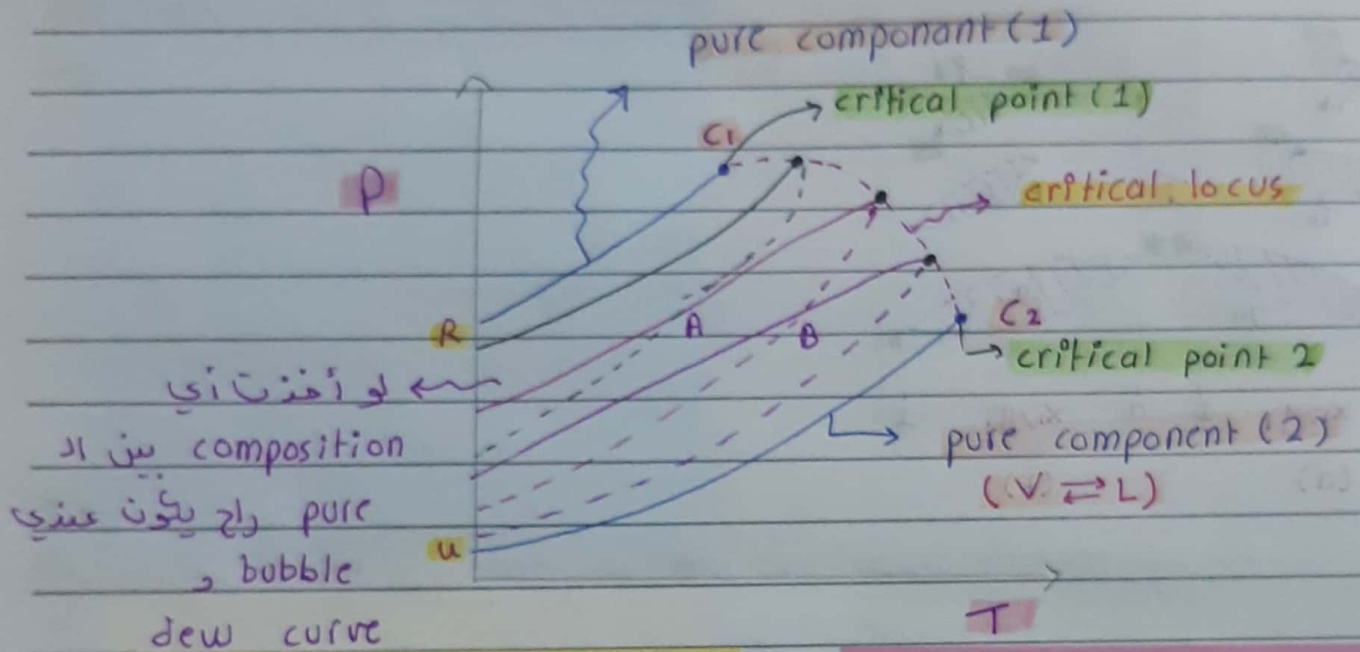


P_{xy} ← يلاحظ ان عند حورات
منفصلة نسبياً تحت ال critical
للعادتين يكون ال curve مفرد
من ال (0→1) اذا رفعت الحرارة
حيث انها تجاررت ال critical T
لوحة من العادتين (وحدة حورتها
أعلى من ال critical والثانية أعلى) ال
 P_{xy} راح يتوقف عند النقطة C
ما راح يعد للواحد ليس !!

= زيادة الحرارة أعلى من ال critical
في ال pure يكون عند phase
وحدة (super critical)
* ونفس الاسي لا T_{xy} على
law P يشغل كل ال range من
(0→1) لكن على منغوعات عالية
بيلش ال range يصغر.

* لأنو حورات المادة حورتها أعلى
من ال critical T بالتالي ال mix
راح يذوب المادة الثانية ويفضل
عند phase 1 وال phase 2
بكون موجودة ب range أعلى مع
زيادة الحرارة أكثر وأكثر راح نلاحظ
ان ال P_{xy} راح يتقلص أكثر، ولو
حورات الحرارة أعلى من ال critical
للعادتين بغير عند super critical





* في بالسلايدات Pxy لـ ethanol

و water ← ينلاحظ على مواءة

200°C و 250°C يكون اد curve

يشغل كل اد Range لكن على اد 275°C

يبطل ينشأ من لان اد 243°C critical T ethanol

التالي أثار حرت أعلى من

اد critical يتج اد ethanol لميت

راج ييطل يشغل كل اد Range جزء من

اكثا نول حار super critical

* Critical locus :-

ما أدخل كل اد critical point
للعواد و اد pure

هذا اد diagram قريب كفترة
pure component phase diagram

هاي الرسمة مهمة في صناعات

البتول و اد Natural gas

ما أرم X و Y يكون يعرف اد
composition للعواد

اذا اسقرت أكثر بالتسخين

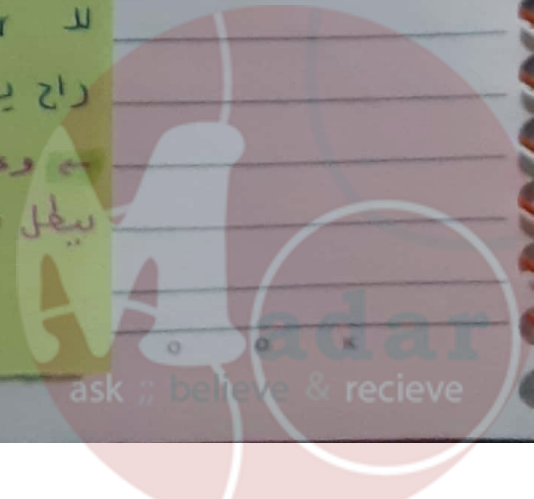
و حرت أعلى من اد critical T

لا water ← 374°C

راج يغير عندي one phase

وعلى اد xy نفس الاشئ

ييطل يغطي كل اد Range



Partially miscible liquids :-

=> Some liquids are only partially miscible in each other

* Arises when the constituent molecules contain groups that have low affinity for each other : The system n-hexan / ethanol.

* Both molecules contain CH_3 & CH_2 groups which are very similar. Ethanol also contains a polar hydroxyl-group, $-\text{OH}$, which has little affinity for the alkyl groups.

* A limited amount of hexan can be accommodated in ethanol & , similarly, small amounts of ethanol can be dissolved in hexane.

* At certain compositions, however, the system splits into two separate liquid phases due to the lack of affinity between hydroxyls & hydrocarbons.

* If such a system is brought to boiling it becomes a three-phase system : two liquids & a vapor.

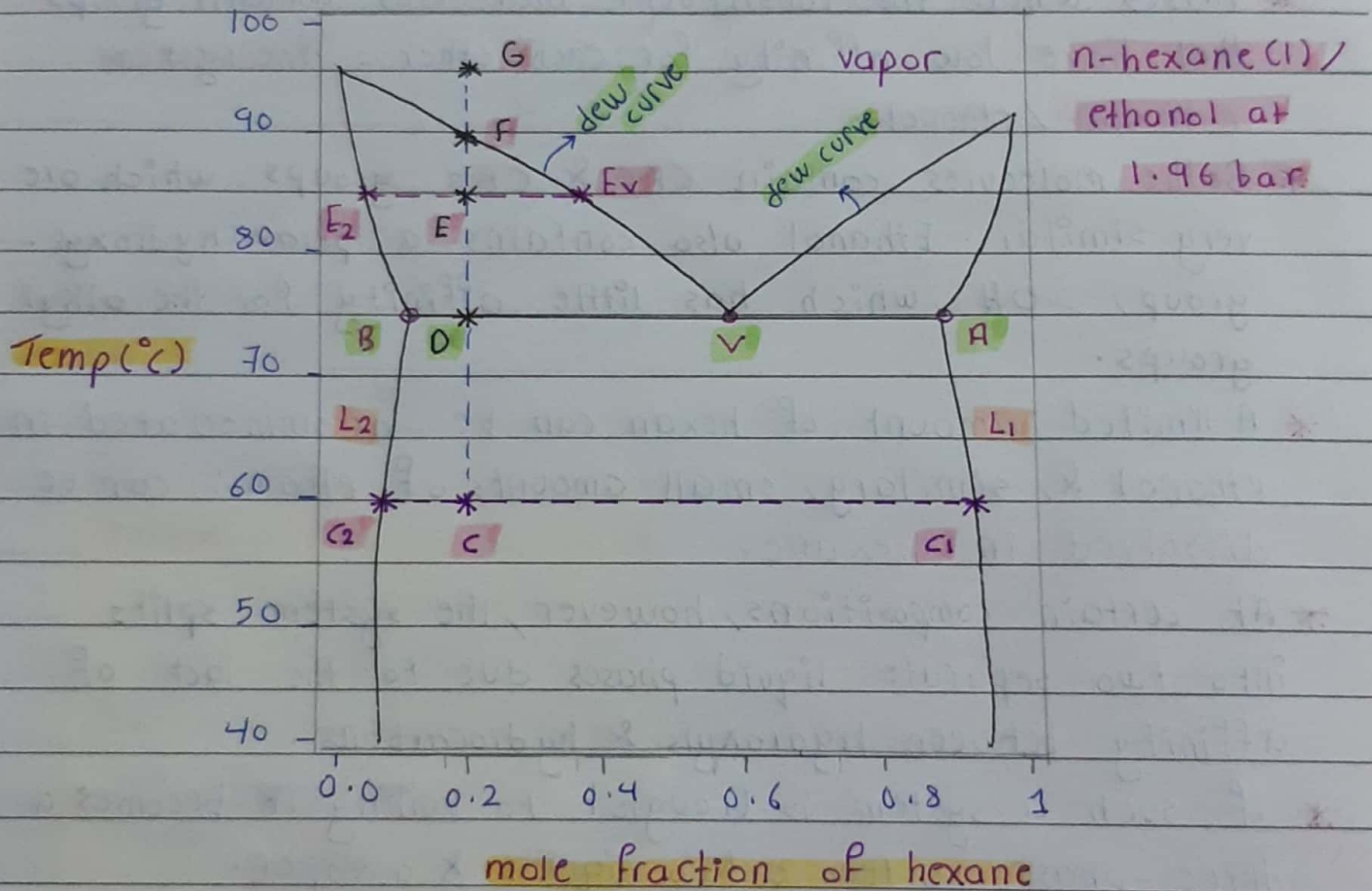
=> Solvent (liq-liq) extraction is based on this.

Partially miscible liq :-

↓
 لقا ما بنزو بعض جيت
 بيتشكل عندي حقتين زي
 (الزيت والي) ، (hexane/ethanol)

* بعض ال partially miscible
 لما تكون ال cross interaction
 highly unfavourable

T_{xy} of Partially Miscible n-hexane (1) / Ethanol (2) system : Mixing isothermally :-



* ليس خيرا عنهم باء T_{xy} مش
ال P_{xy} ؟!

عشان عندي q_{li} وتأثير الضغط
على ال q_{li} قليل ، ليهك ما بهما
ال P_{xy} ، الا في ظروف متغيرة
أما على الظروف الطبيعية بهما ال
 T_{xy} لأن تأثير الحرارة أعلى
بكثير على ال q_{li} من تأثير الضغط

* بنلاحظ باء chart في
جزء قريب على ال azeotropic
system

ولكن في جزء تحت هتكون
عندي 2 liq أو one liq
موجودات بنفس الوقت

* بالمنطقة يلي على اليمين فيها
 L_1 يكون عندي كمان liq واحد
 بس لتركز أكثر يلي موجود
 بكمية أكبر هو الـ $n-hexanol$
 لهيك بنسبي هاي المنطقة :-

$n-hexane$ rich phase (L_1)

* بالمنطقة يلي على اليسار يلي
 فيها L_2 يكون عندي liq واحد
 (المادتين ذائبات ببعض) بس بتكون
 للمادة المركزة أكثر يلي موجودة
 بكمية عالية هي الـ $ethanol$
 لهيك بنسبي هاي المنطقة :-

$ethanol$ - rich phase (L_2)

* لو زدت $hexane$ اجناني
 راح أدخل للمنطقة يلي في الوسط
 عند النقطة (C) راح يكون عندي
 two phase يعني راح أستوف
 مبعقين من الـ liq ، وإذا استوفيت
 يا مناعة الـ $hexane$ راح أضل أستوف
 2 phase راح ألاحظ انو منطقة
 الـ $hexane$ راح تكبر تدريجيًا لغاية
 ما نؤمل (C) الـ $sat'd hexane$
 rich phase

* لو بلسنا بالمنطقة يلي فيها
 L_2 وعلى حرارة ثابتة ($60^\circ C$)
 بلسنا تدريجيًا أضيقا نقط من
 الـ $n-hexane$ لغاية ما قطعنا
 الـ line عند النقطة L_2 (على هاي
 النقطة يكون عننا $sat'd ethanol$
 يا نأول مشبع $rich phase \rightarrow$
 بالـ $hexane$

* وإذا استقرت يا مناعة الـ
 $hexane$ راح أوهل لـ L_1
 وأستوف منطقة liq واحدة
 $hexane$ rich phase

* هذا الكمي كله على
 نفس الحرارة ($60^\circ C$)

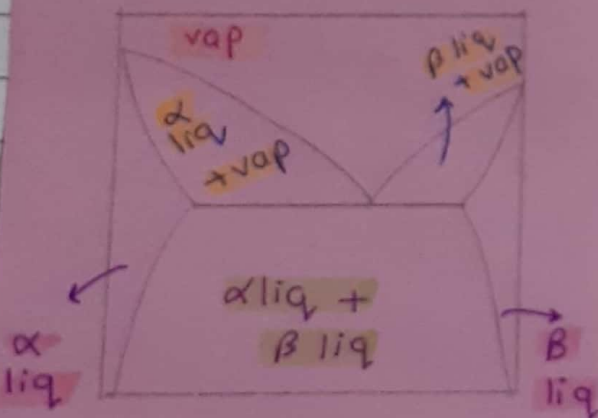
* The composition
 is calculated by
 lever rule :-

$$Z_i = L_1 X_i^{(1)} + L_2 X_i^{(2)}$$

* ولو استقرت بالتسخين أكثر
راح الألف أو وحدة من هبقات
ال liq راح تروح ويصل liq واحد
و vap (بغلي عن المنفعة لي باليسار
>) النقطة E ليكون بتقوي
على ethanol (E_2) وحتوي
rich phase
على vap لو سخنت أكثر راح أوصل
(F) تقف على dew curve ولو سخنت
أكثر يوصل للنقطة G vap

* لو كنت عند النقطة C في منطقة
ال $2 liq$ وبلشت أسخن يعني
الحارة بلشت ترتفع (بتحرك لفرق)
لغاية ما أوصل للخط $(A \vee B)$
هون راح يكون عنا هبعين liq و
bubble (النقطة v)

يعني حار عنا 3 phases
↓
 L_2 ethanol rich phase
 L_1 hexanol rich phase
 vap mix of hex & ethanol



* برهنو بالمنفعة لي على اليقين
لو سخنت أكثر راح يصل عنا
هبقة liq وحدة و vap هذا
ال liq راح يكون n -hexane
rich phase
ولو سخنت أكثر راح أوصل لا
dew curve وبعدين لنبقة ال
 vap .

* بالمنفعة الثانية راح لي
4 أمثلة كيف نحدد التراكيز
عند نقاط مختلفة
الهم :-

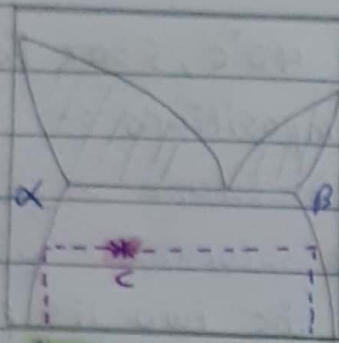
على محور السينات عنا
mole fraction B

يعني كل التراكيز لي راح نوجد
بتغير عن تركيز المادة B سواء
بال liq أو β أو vap ...

* ال P_{xy} تقريبًا عكس ال T_{xy}
يعني على very low P
↓
 vap
very high P وعلى
↓
 liq

كل لي راح يصير انو ال chart
او ال curve راح يُقلب

1



0.1

0.9

تركيز المادة B بال liq 0.28

α وهكذا ..

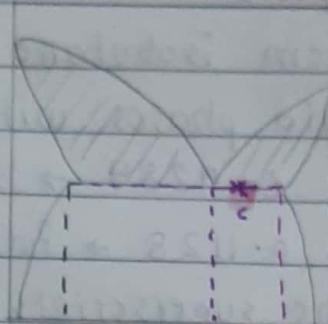
مختلي mix بين النقطة

C يعمل tie line ويحدد

تركيز المادة B بال liq α

وبال liq β لها بال mix

2



0.6

0.81

vap

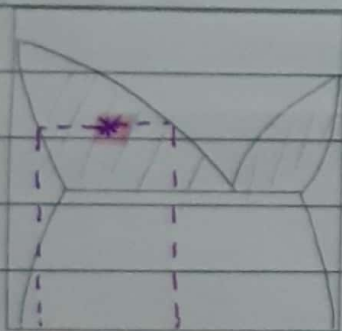
↓

النقطة موجودة على الخط تتبع ال 3 phases

لهيك يعمل tie line ويقرأ التراكيز في ال

2 liq وال vap

3



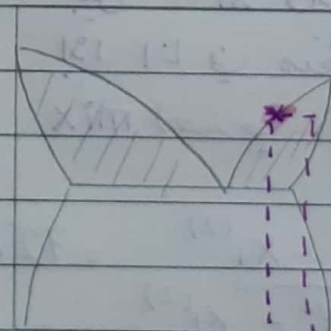
0.21

0.52

أهنا نقطة ال liq α مع

ال vap لهيك عنا 2 phases.

4



vap

0.83

0.95

liq β

↓

موجودين على ال dew curve في

منطقة ال liq β وال vap.

L₂ * C * L₁

لويدي أميق ال lever Rule

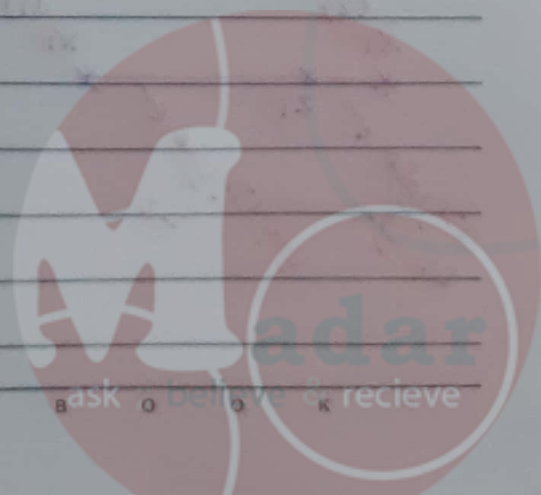
في خزان
بين السائلين
والتي هي أيضا
هون يعني
في عملية

$$\frac{C L_1}{L_2 L_1}$$

إذا ابدى نسبة L₂

$$\frac{L_2 C}{L_2 L_1}$$

إذا ابدى نسبة L₁



Example :-

The system **isobutane (1) / Purfural (2)** at **40°C, 5 bar** forms two liquid phases with the following compositions :-

$$x_1^{(1)} = 0.9284 \rightarrow \text{isobutane rich phase}$$

$$x_1^{(2)} = 0.1128 \rightarrow \text{Purfural rich phase}$$

where the superscripts (1) & (2) indicate the two liq phases

How many phases are present & what their composition when **0.7 mol of isobutane** are mixed with **0.3 mol of Purfural** at **40°C & 10 bar** ?!

بدن فعل تأثير الضغط على ال liq

ونستعمل المعلومات المعطاة على 5 bar

0.7 isobutane

بنلاحظ اننا واقعة الفجوة

بين $x_1^{(1)}$ و $x_1^{(2)}$

اذا في منطقة ال

mix (عذري 2 phase)

$$L_1 = \frac{z_1 - x_1^{(2)}}{x_1^{(1)} - x_1^{(2)}} = 72\%$$

$$L_2 = \frac{x_1^{(1)} - z_1}{x_1^{(1)} - x_1^{(2)}} = 28\%$$

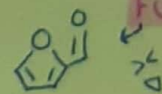
* لو حكيانا عنا
Z(isobutane) = 0.95

0.1 0.1128 0.9284 0.95

اذا في منطقة
isobutane rich phase

Z(isobutane) = 0.1
في منطقة ال

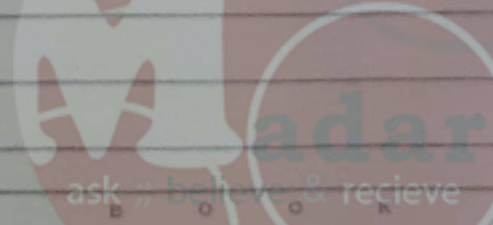
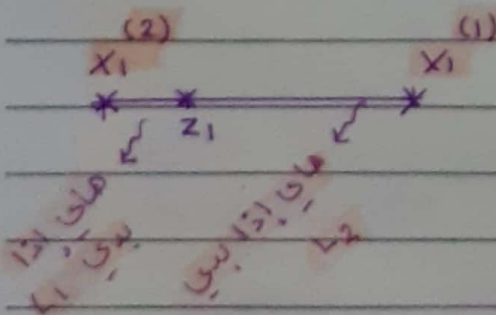
Purfural rich phase



* اذا كنت اقل من 0.11

او اكبر من 0.92 يكون

one phase



Ternary systems for LLE :-

⇒ The majority of LLE data deals with ternary mixtures (solvent 1 - solute - solvent 2).

⇒ Usually plotted on a ternary diagram.

⇒ The ternary diagram are "a smart way" to escape from plotting three dimensional graphs.

⇒ LLE data takes many shapes depending on the system under study.

⇒ When a component "the solute" is distributed between two partially miscible liquid phases we define the distribution coefficient as :-

$$K = \frac{\text{Concentration of solute in phase 1}}{\text{Concentration of solute in phase 2}}$$

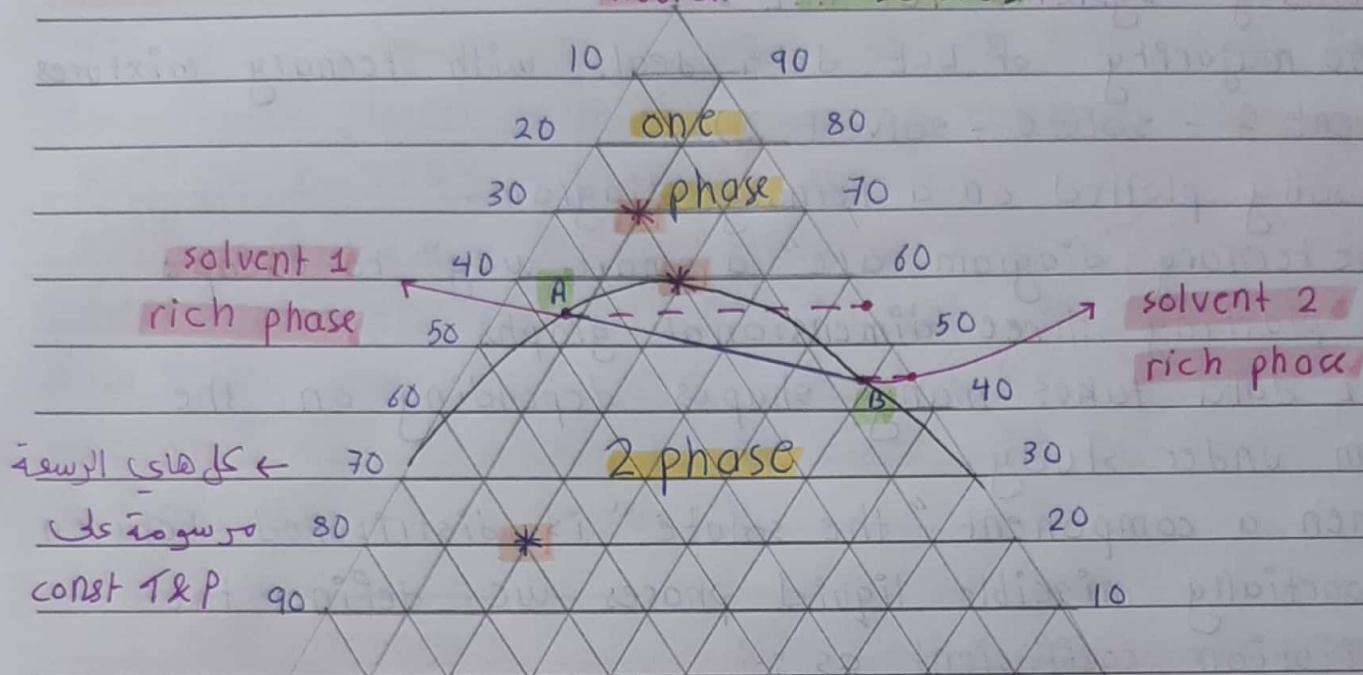
تركيز الـ solute في solvent الأول

تركيز الـ solute في

solvent الثاني

* بدنا نغير نرسم 3 مراد لأن
الـ Binary مش كثير لها
تصبيقات عالية .
ليس بهما 3 مراد <=
لأن عنا solute بدو ينتقل
من الـ solvent الأول للثاني
الـ solvent الأول والثاني
ideally لازم ما يذروا بعض

Acetone (A: solute)



$C_2H_3Cl_3$
(TCE)

water

B: solvent 2

B: solvent 1

* (20 70 10)

* (20 60 20)

* (60 20 20)

↓
لازم مجموعهم يكون 100

$\left(\frac{18}{101} \quad \frac{71}{101} \quad \frac{12}{101} \right) * 100\%$

→ Normalization

* Ternary الهدف منو

نرسم ال phase diagram يلي هو

القوس يلي جوا اكلت.

* التدرجات بتكون موازية

للقاعدة المقابلة لها

* عند الرأس يكون عندي 100%

من المادة وعلى القاعدة المقابلة

لها يكون zero ، كلما كانت النقطة

أقرب لرأس اكلت بتكون المادة

مركزة أكثر.

$$F = 2 + C - P$$

$$= 2 + 3 - 2 = 3$$

three dimension الرسعة

لهيك مجدد حرارة ومنفصل بحيث أهدر
استخدم الـ degree of freedom الأخيرة
حتى أرسم الـ phase diagram
في منطقة الـ 2 phase يكون عندي
تركيز مختلفة لـ acetone
يتوزع بينهم

* كيف بقدر أحكم التراكيز المختلفة
سأهي عند الاتزان؟

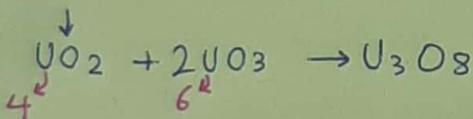
نرسم tie line وبقدر أ
تركيز المادة في الـ solvent الأول
وفي الـ solvent الثاني

$$A = 55 \quad B = 45$$

يعني الـ acetone
مفضل يكون موجود
بـ solvent الأول
أي مش selective كثير لهاي المادة.

لو هاد solvent 1
rich phase
في جزء من
solvent 2
الكهنة المفرد
خليط من أكسيد اليورانيوم

أكسيد اليورانيوم $\rightarrow U_3O_8$



خامات اليورانيوم في الأردن
موجودة بمنطقة خان الزبيب

* من اتجاه الـ tie line بقدر
أحكم على المادة بأي phase
موجودة أكثر (أي من الـ solvents
أكثر selective لهذا الـ solute)

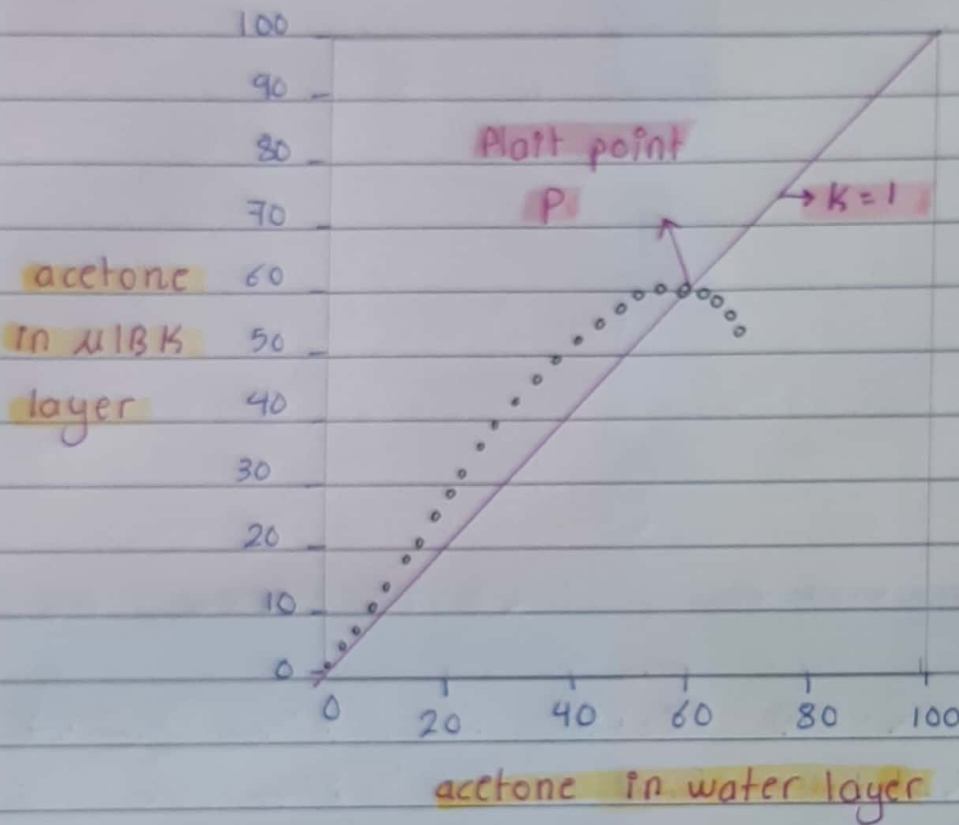
السهم طالع
بأجابه
solvent 2
التي هو
selective أكثر

السهم طالع
بأجابه solvent 1
بالتالي هو
selective أكثر

هأي بتكون آخر نقطة
بقدر أميز عندها الـ 2 layers
بعدها بغير one layer
* كيف ممكن أهدر هأي
النقطة ؟

بفضل إسقاطا للقيم لي عنا
على رسعة عادية ...

* بلاحظ لما نطلع فوق بأجابه
العبء الـ tie line بيقصر ويتوسع
الو عند نقطة معينة الـ tie line
راح يعبر point يعني مؤله جفو
يعني الـ 2 phase الهم نفس
الـ composition هأي النقطة
مرببة كثير على فكرة الـ
critical point للـ pure
component



* من وين جينا هاي النقطة :-
على كل tie line بنقي أتركيز الـ
acetone بكل layers سواء TCE
أو water ونبروح نقاطهم ونبتد
النقطة وبكمل بكل الـ tie line
وبماخذ العتيم حتى أشكل الـ curve
لي مؤت الـ line ه بلا جفا أن
هذا الـ curve بيتساعد لعند نقطة
معينة بعدين بنزل ..

* النقط الـ موجودة مؤت الـ line
وهاد بدل انو الـ acetone في
الـ TCE ← selective أكثر
من ابي
لو كانت النقط تحت الـ line
الـ water يكون selective
أكثر.



* ال plait point هي آخر نقطة يكون فيها عندي 2 layers بعدتها بغير one layer
 ال plait point مهمة لأنها بتحدد بين الحدود بين بتقدر تستغل فيها ال single phase
 ال 2 phase region.

لو بفعل extrapolation بنقدر نحدد نقطة تقاطع ال curve مع ال line عند هاي النقطة يكون تركيز ال acetone ال two layers
 هيا نقطة بتسمىها plait point وهي موزونة جداً زي إنها تكون critical point في ال pure component

Example :-

10 kg of water are mixed with 10.4 kg acetic acid & 10.87 kg methylisobutyl ketone (MIBK) at 25 °C. Determine the phase of the mix. If a two phase system, report the amount & composition of each phase?

total mass of mix =>

$$10 + 10.4 + 10.87 = 31.27 \text{ kg}$$

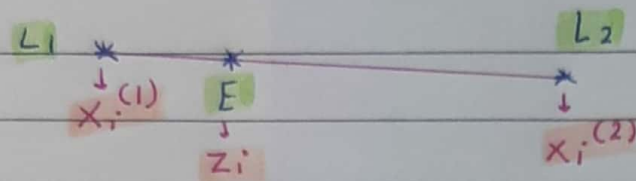
mass fractions =>

$$Z_1 = \frac{10}{31.27} = 0.32 \quad Z_2 = \frac{10.4}{31.27} = 0.33 \quad Z_3 = \frac{10.87}{31.27} = 0.35$$

بعد ما حددنا ال composition بنروح على

الرسمة وبتقاطع وبتحدد موقع النقطة (راح تطلع في منطقة ال 1 phase (السؤال فيه غلط >))
 بتدنا نفرض انهم بتقاطعوا عند النقطة (2 phase <)) E

راج نحدد عند
النقطة L_1 & L_2
تراكم زاد 3 مواد.



$L_1 \Rightarrow$

$$\begin{pmatrix} 69 & 29 & 5 \end{pmatrix} \times 100\% \\ \hline 103 \quad 103 \quad 103$$

↓

$$(67 \quad 28.2 \quad 4.8)$$

$L_2 \Rightarrow$

$$\begin{pmatrix} 10 & 22 & 63 \end{pmatrix} \times 100\% \\ \hline 95 \quad 95 \quad 95$$

↓

$$(10.5 \quad 23.2 \quad 66.3)$$

$Z_i \rightarrow E \rightarrow (0.32 \quad 0.33 \quad 0.35)$ جدول قيم السؤال

$X_i^{(1)} \rightarrow L_1 \rightarrow (0.67 \quad 0.282 \quad 0.048)$ ولو أخذنا إلى لحظهم

$X_i^{(2)} \rightarrow L_2 \rightarrow (0.105 \quad 0.232 \quad 0.663)$ الدكتور يرمي بفتح

قيم معاملة $\Delta < (50.2 \quad 21.4 \quad 28.1)$

lever rule $\Rightarrow$

$$L_1 = \frac{Z_i - X_i^{(2)}}{X_i^{(1)} - X_i^{(2)}}$$

$$L_2 = 1 - L_1$$

* السؤال في خلاصة
والكل فيه خلاصة
المهم الجدا

water :-

$$L_1 = \frac{0.32 - 0.105}{0.67 - 0.105} = 0.38 \quad L_2 = 0.62$$

acetic acid :-

$$L_1 = \frac{0.33 - 0.232}{0.282 - 0.232} = 1.96 \quad L_2 = -0.96$$

MIBK :-

$$L_1 = \frac{0.35 - 0.663}{0.048 - 0.663} = 0.51 \quad L_2 = 0.49$$



CHEMICAL ENGINEERING THERMODYNAMICS II (0905323)

06. BUBBLE-P AND DEW-P USING RAOULT'S LAW

لـ راح نفرف كيف خلغنا

الـ bubble curve والـ

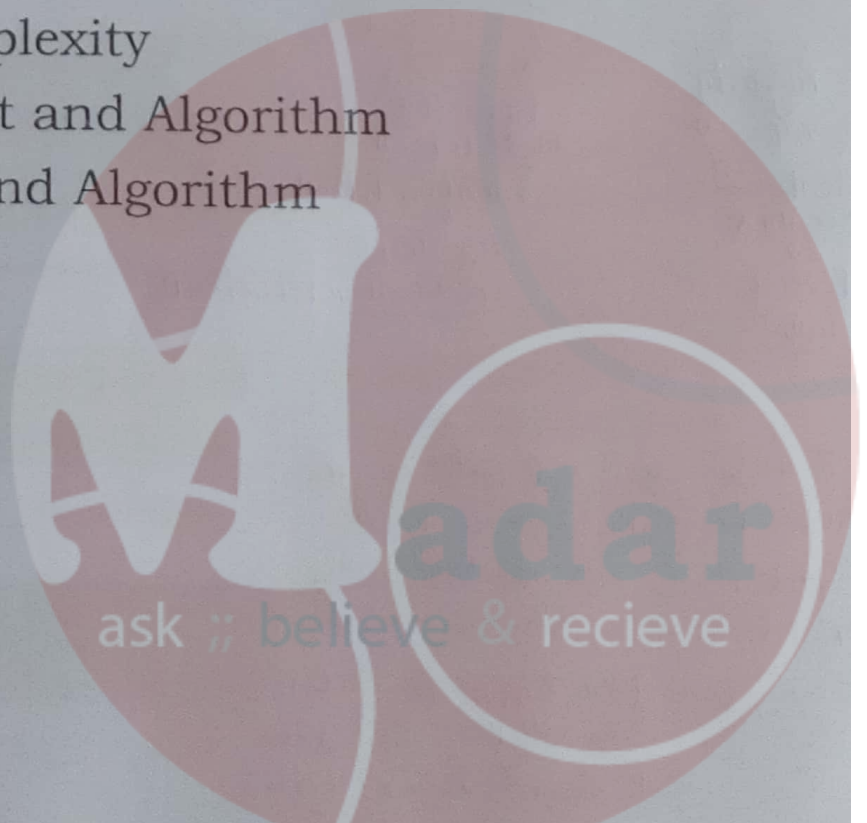
dew curve من ALI KH. AL-MATAR (aalmatar@ju.edu.jo)

Raoult's law

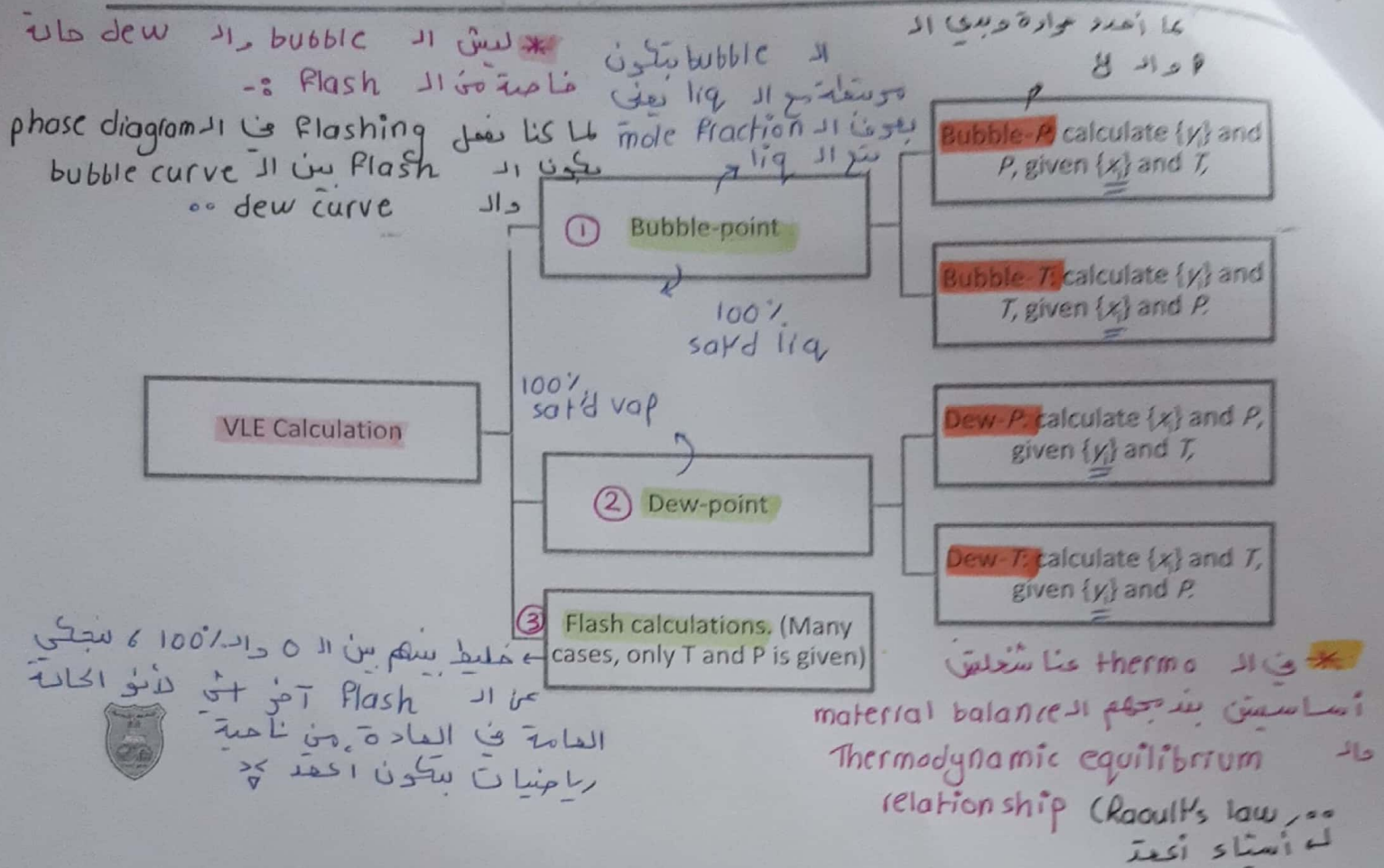
Chemical Engineering Department
University of Jordan
Amman 11942, Jordan

Outline

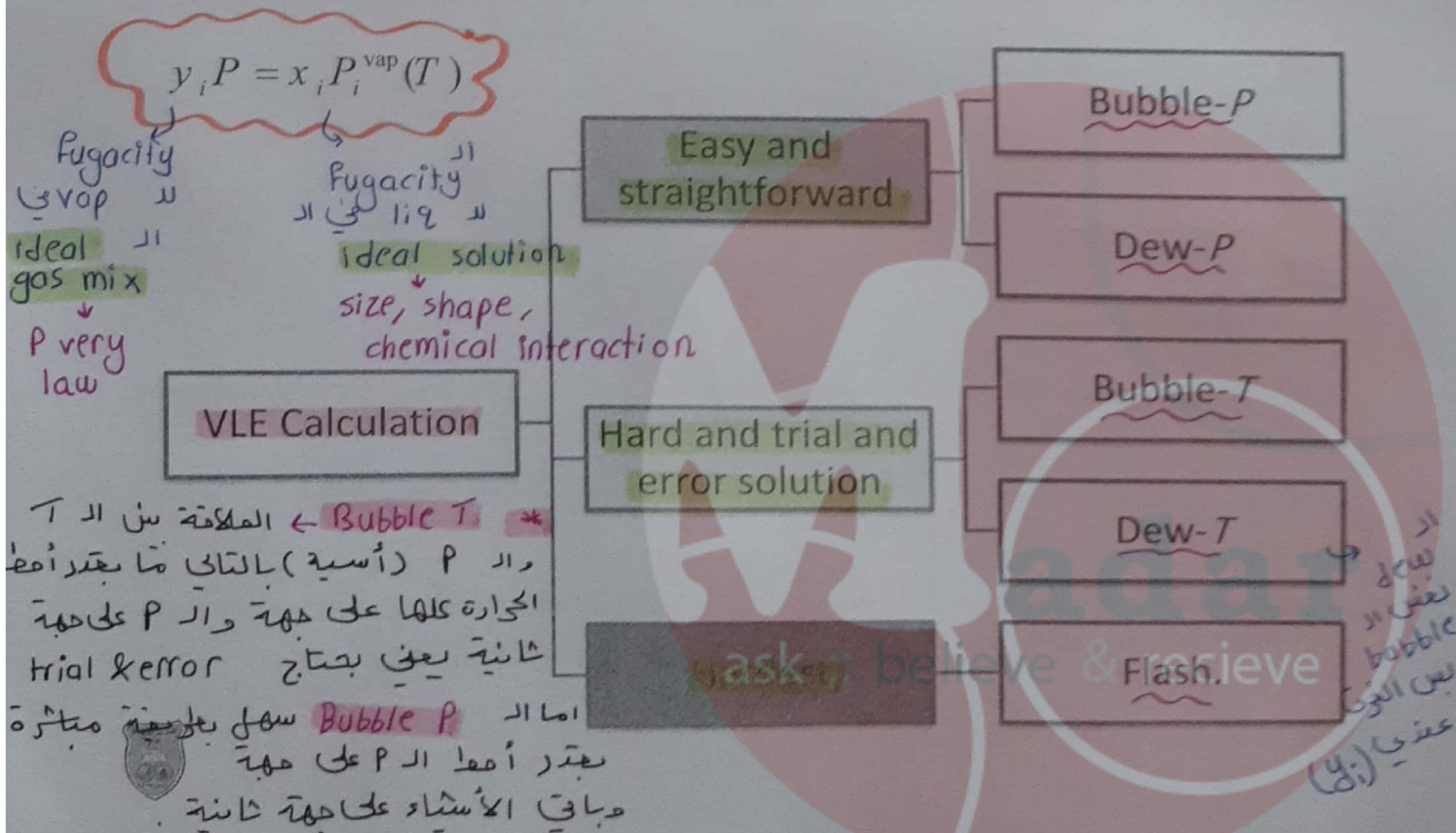
- VLE Calculations: Ideal Solutions
- Hierarchy of Complexity
- Bubble-P: Concept and Algorithm
- Dew-P: Concept and Algorithm
- Examples



VLE Calculations: Ideal Solutions

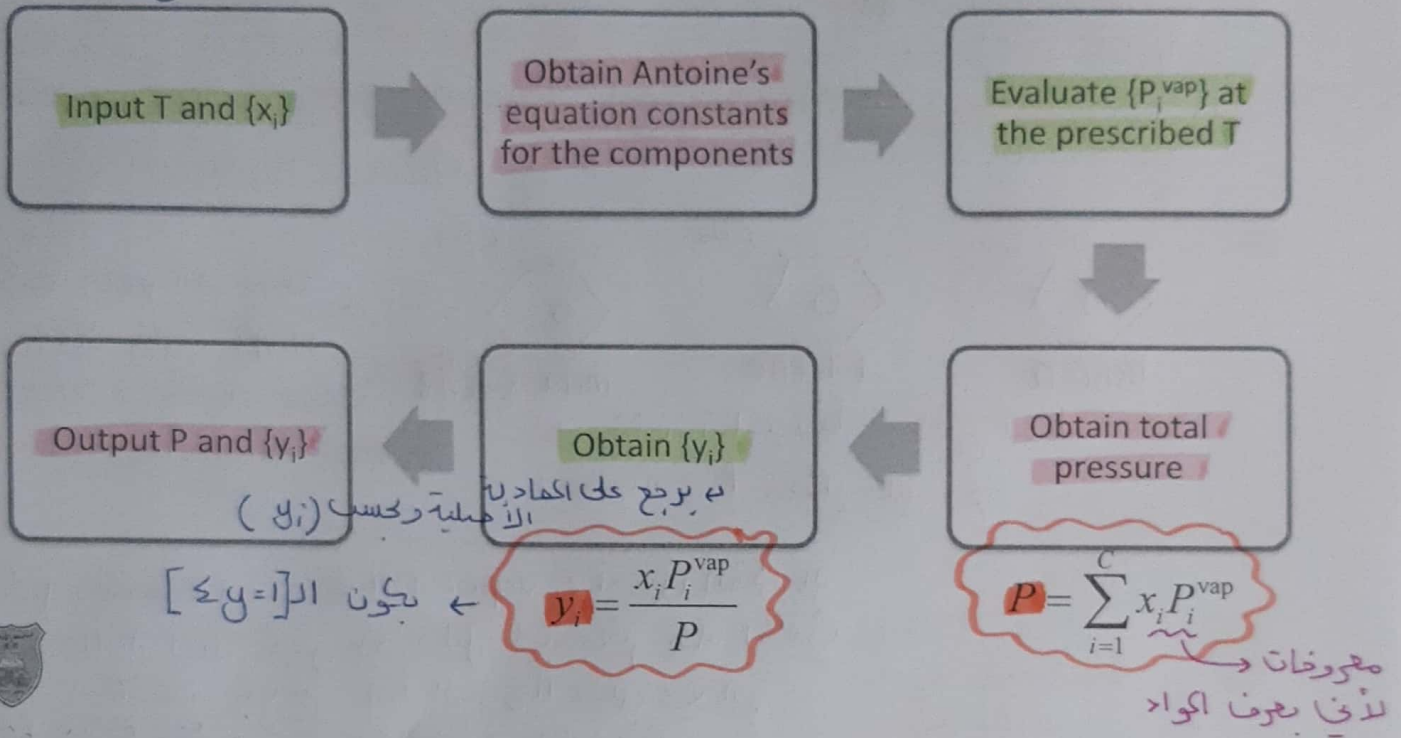


Hierarchy of Complexity



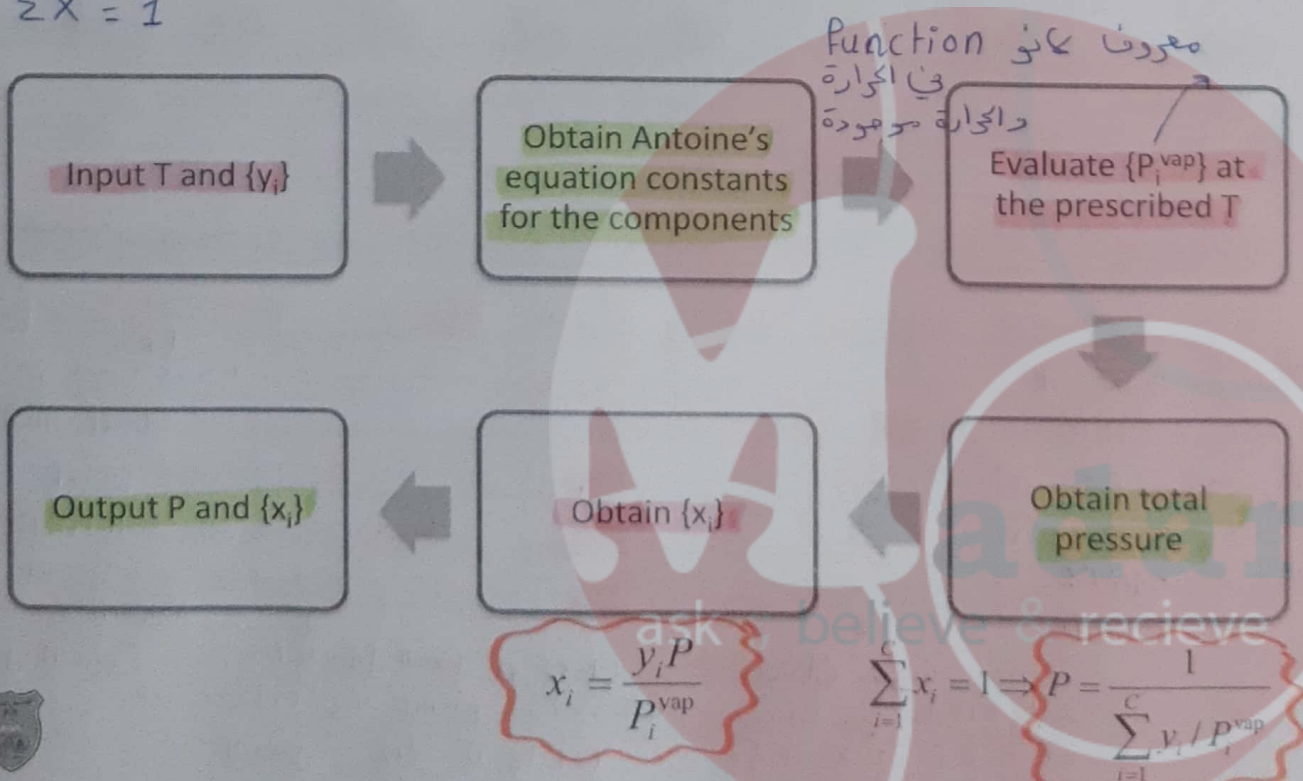
Bubble-P: Concept and Algorithm

↓
 جمع الـ y
 $\sum y = 1$



Dew-P: Concept and Algorithm

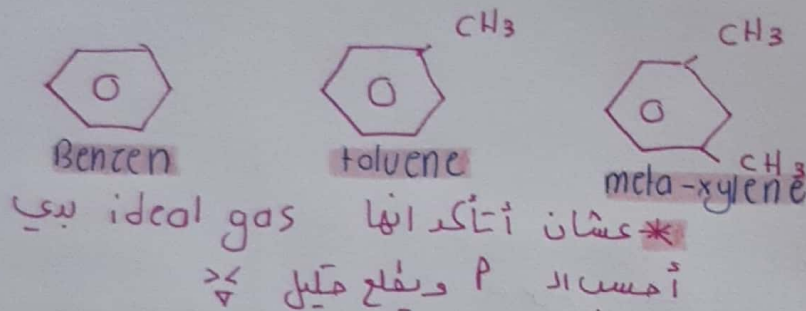
↓
 جمع الـ x
 $\sum x = 1$



Example: Bubble-P

Exa

Consider the system: benzene, toluene and m-xylene (BTX). A liquid solution of these components has the composition $\mathbf{x} = \{0.4, 0.3, 0.3\}$ for the components in their respective order at $T = 300 \text{ K}$. Wanted: find the equilibrium pressure and vapor compositions at the prescribed conditions.



بنلا مفا انهم الهم نفس
 shape وال size
 chemical interaction لست
 بتوقع يكون ideal solution

* الفصل يعتمد على ال vapor rate ، أديش القتر لا
 distillation column كبير أو حليل بي بيكم هاد الأسى
 هو ال vapor بي يفر اما ال هوا يعلقي في ال
 trays (أقل قتر ، أقل vapor rate ، بالتالي أقل تكلفة)

بما انو عشاني في مراد أقل في بي
 2 distillation column

Antoin equation $P(\text{total})$

	xi	A	B	C	P*	xiP*	yi=xiP*/P
Benzene	0.4	9.2806	2788.51	-52.36	0.138105	0.055242	0.773166
Toluene	0.3	9.3935	3096.52	-53.67	0.041706	0.012512	0.175113
m-Xylene	0.3	9.5188	3366.99	-58.04	0.012318	0.003695	0.051721
					P	0.071449	1

* بنلا مفا انو
 أتاكد انو
 اقل

* بنلا مفا انو ال Benzene
 more volatile
 ال P^* له عالية وال K
 أكبر من 1 ، ال
 m-xylene هو ال
 less volatile

K_i	α_{12}	α_{13}
1.932914	3.311427	
0.58371	11.21155	
0.172404	3.385715	

معير يعني عشاني
ideal mix

ideal solution

بالتالي ال
 Raoult's law
 قابل للتطبيق

عشان يكون
 شغلنا مفتح على الأقل وحدة
 من ال K يكون أكبر من 1
 وحدة أقل من 1

الأسهل للفصل هو (1-3)
 لأن α_{13} الأكبر ، والأصعب
 للفصل α_{12} لأنها أقل

Example: Dew-P

- Consider the system: benzene, toluene and m-xylene (BTX). A vapor phase of these components has the composition $y = \{0.4, 0.3, 0.3\}$ for the components in their respective order at $T = 300$ K. Wanted: find the equilibrium pressure and liquid compositions at the prescribed conditions. P

* ليس α بتغير ثابتة أما K بتغير :-

$$y_1 P = x_1 P_1^{vap}$$

$$y_2 P = x_2 P_2^{vap}$$

$$K_1 = \frac{y_1}{x_1} = \frac{P_1^{vap}}{P}$$

$$K_2 = \frac{y_2}{x_2} = \frac{P_2^{vap}}{P}$$

نغير في
السؤالين
لهيك K
تغيرت

$$\alpha_1 = \frac{K_1}{K_2} = \frac{P_1^{vap}/P}{P_2^{vap}/P}$$

ل α P^{vap} هو
Function في T
والتواب

* α لا بتغير مع الحرارة لهيك ما بتغير
تغير الضغط عشان أحسن ال separation

بناخذ اقلوب

	y_i	A	B	C	P^*i	y_i/P^*i	$x_i = y_i P / P^*i$
Benzene	0.4	9.2806	2788.51	-52.36	0.138105	2.896337	0.084089
Toluene	0.3	9.3935	3096.52	-53.67	0.041706	7.193255	0.20884
m-Xylene	0.3	9.5188	3366.99	-58.04	0.012318	24.35432	0.707072
					P	0.029033	1

P_{bubble} يكون أقل من P_{dew} له على نفس التراكيز

m-xylene * ال
volatility لهيك
متركزي ال liq أكثر

K_1	4.756892	α_{12}	3.311427
	1.436509	α_{13}	11.21155
	0.424285	α_{23}	3.385715

بدو يكون
أعلى من أقل
رحبة داخل
من أعلى وحدة
من أقل داخل
vapor pressure



CHEMICAL ENGINEERING THERMODYNAMICS II (0905323)

07. BUBBLE-T AND DEW-T USING RAOULT'S LAW

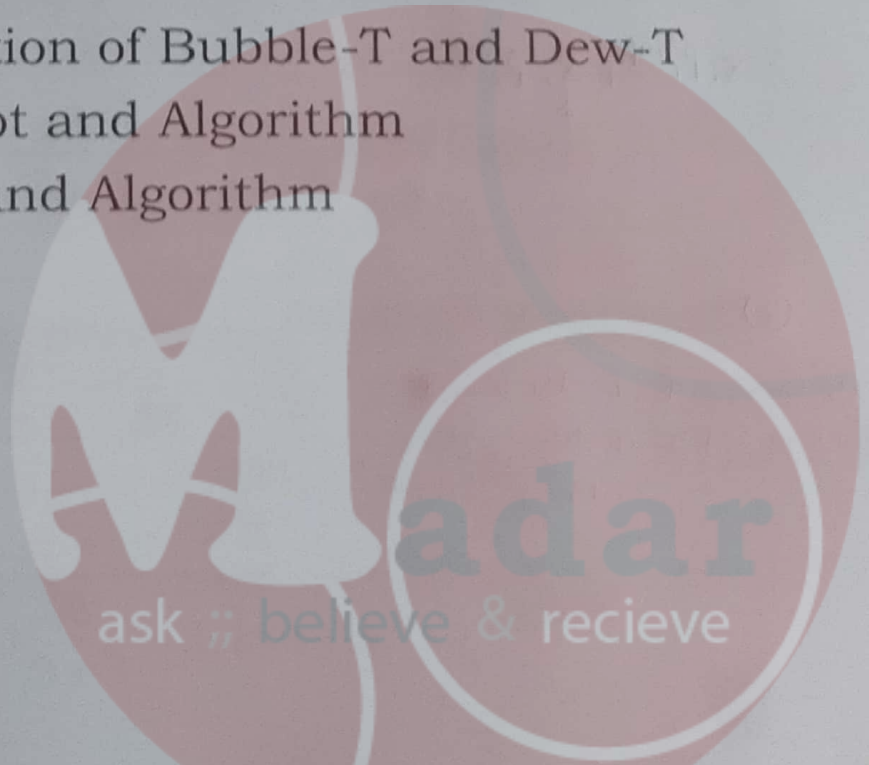
ALI KH. AL-MATAR (aalmatar@ju.edu.jo)

ألمتار
bubble-P
دew-P
trial & error

Chemical Engineering Department
University of Jordan
Amman 11942, Jordan

Outline

- Difficulty Compared to Bubble-P and Dew-P
- Brute Force Solution of Bubble-T and Dew-T
- Bubble-T: Concept and Algorithm
- Dew-T: Concept and Algorithm
- Examples



Difficulty Compared to Bubble-P and Dew-P

In Bubble-T and Dew-T, known are P and either y or x .

Temperature is not known

Therefore, vapor pressure is not known apriori.

Vapor pressure is a nonlinear function of T

Consider Antoine equation, which is a simple vapor pressure model:

ما يكون يعرفها لأن ما عندي حرارة

$$\ln P_i^{\text{vap}} = A_i - \frac{B_i}{T + C_i} \rightarrow P_i^{\text{vap}} = \exp\left(A_i - \frac{B_i}{T + C_i}\right)$$

Clearly, temperature dependence is exponential.

* عشان خلي هاي المعادلات ، بدنا نعرفن قيمة الحرارة من هاي القيمة بتكون حقة
 او P ، بدني أختارن الـ P المعروف عندي بالـ P لي حسبنا هـ إذا اهلوق
 يعني الـ T لي فزغستها مع إذا بعد سي ارجع أنفوس .
 * كيف أنفوس بطريقة متفيدة : لو رفعتا الـ T الـ P^{vap} راح يزيد مايتاي P بتزيد والعكس صحيح

Brute Force Solution of Bubble-T and Dew-T

① Bubble-T

$$P = \sum_{i=1}^C x_i P_i^{\text{vap}} = \sum_{i=1}^C x_i \exp\left(A_i - \frac{B_i}{T + C_i}\right)$$

$x_1 P_1^{\text{vap}} + x_2 P_2^{\text{vap}}$

Binary

$$P = x_1 \exp\left(A_1 - \frac{B_1}{T + C_1}\right) + x_2 \exp\left(A_2 - \frac{B_2}{T + C_2}\right)$$

② Dew-T

* مثلاً إذا $P=1$ وفزغشت حرارة
 وطلع الـ $P=1.5$ مايتاي سي اقل
 الحرارة وهكذا .

$$P = \frac{1}{\sum_{i=1}^C y_i / P_i^{\text{vap}}} = \frac{1}{\sum_{i=1}^C \frac{y_i}{\exp\left(A_i - \frac{B_i}{T + C_i}\right)}}$$

Binary

$$P = \frac{1}{y_1 / \exp\left(A_1 - \frac{B_1}{T + C_1}\right) + y_2 / \exp\left(A_2 - \frac{B_2}{T + C_2}\right)}$$

#Example: Bubble-T

Consider the system: benzene, toluene and m-xylene (BTX). A liquid solution of these components has the composition $\mathbf{x} = \{0.4, 0.3, 0.3\}$ for the components in their respective order at $P = 0.07145$ bar. Wanted: find the equilibrium temperature and vapor compositions at the prescribed conditions.

Solution for Bubble-T

$$P = \sum_{i=1}^C x_i P_i^{\text{vap}} = x_1 P_1^{\text{vap}} + x_2 P_2^{\text{vap}} + x_3 P_3^{\text{vap}}$$

$$= x_1 \exp\left(A_1 - \frac{B_1}{T + C_1}\right) + x_2 \exp\left(A_2 - \frac{B_2}{T + C_2}\right) + x_3 \exp\left(A_3 - \frac{B_3}{T + C_3}\right)$$



* كيف ممكن أضمن حنيفة لا ت :-

Boiling T للمواد ويعطى بال composition (ممنوع كقرض نخطي البداية)

	xi	A	B	C	P*i	xiP*i	yi=xiP*i/P
Benzene	0.40000	9.2806	2788.51	-52.3600	0.13811	0.05524	0.77317
Toluene	0.30000	9.3935	3096.52	-53.6700	0.04171	0.01251	0.17511
m-Xylene	0.30000	9.5188	3366.99	-58.0400	0.01232	0.00370	0.05172
					Pcal	0.07145	1.00000
					Pcal-Pgiven	0.00000	
Given P (bar)	0.071449						
Assumed T (K)	300						
				Ki			
				1.93291		α12	3.31143
				0.58371		α13	11.21155
				0.17240		α23	3.38572

له بفرضها ١٥٠٠ بيدي أصل على

الإكسل بختار solver و 0

solve و مجدد خلية الحرارة ويعمل

ask ; believe & recieve



Example: Dew-T

- Consider the system: benzene, toluene and m-xylene (BTX). A vapor phase of these components has the composition $\mathbf{y} = \{0.4, 0.3, 0.3\}$ for the components in their respective order at $P = 0.02903$ bar. Wanted: find the equilibrium temperature and liquid compositions at the prescribed conditions.

Solution for Dew-T

$$P = \frac{1}{\sum_{i=1}^C y_i / P_i^{\text{vap}}} = \frac{1}{y_1 / P_1^{\text{vap}} + y_2 / P_2^{\text{vap}} + y_3 / P_3^{\text{vap}}}$$

$$= \frac{1}{y_1 / \exp\left(A_1 - \frac{B_1}{T + C_1}\right) + y_2 / \exp\left(A_2 - \frac{B_2}{T + C_2}\right) + y_3 / \exp\left(A_3 - \frac{B_3}{T + C_3}\right)}$$

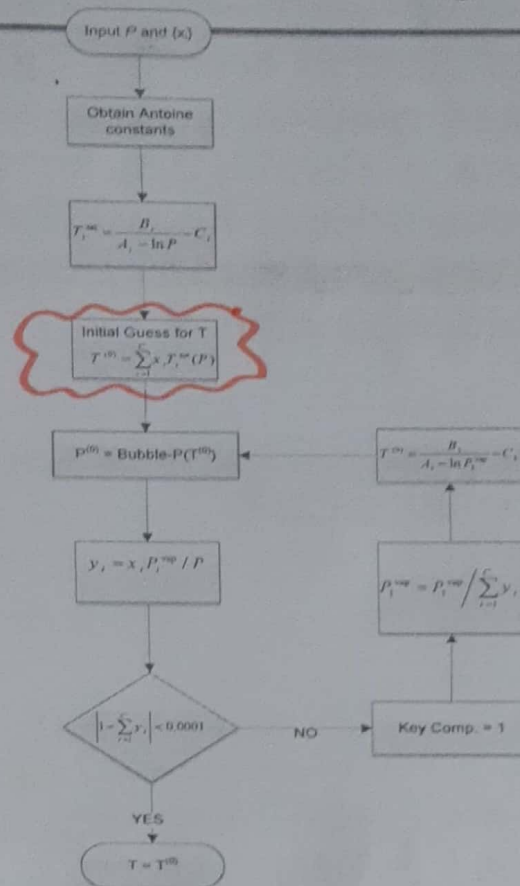


	y_i	A	B	C	P^*i	y_i/P^*i	$x_i=y_iP/P^*i$
Benzene	0.4	9.2806	2788.51	-52.36	0.13809	2.89656	0.08409
Toluene	0.3	9.3935	3096.52	-53.67	0.04170	7.19388	0.20884
m-Xylene	0.3	9.5188	3366.99	-58.04	0.01232	24.35670	0.70707
					P	0.02903	1.00000
					Pcal- Pgiven	0.00000	
Given P (bar)	0.02903						
T (K)	299.9983						
				K _i			
				4.75697	α_{12}		3.31146
				1.43652	α_{13}		11.21178
				0.42428	α_{23}		3.38575

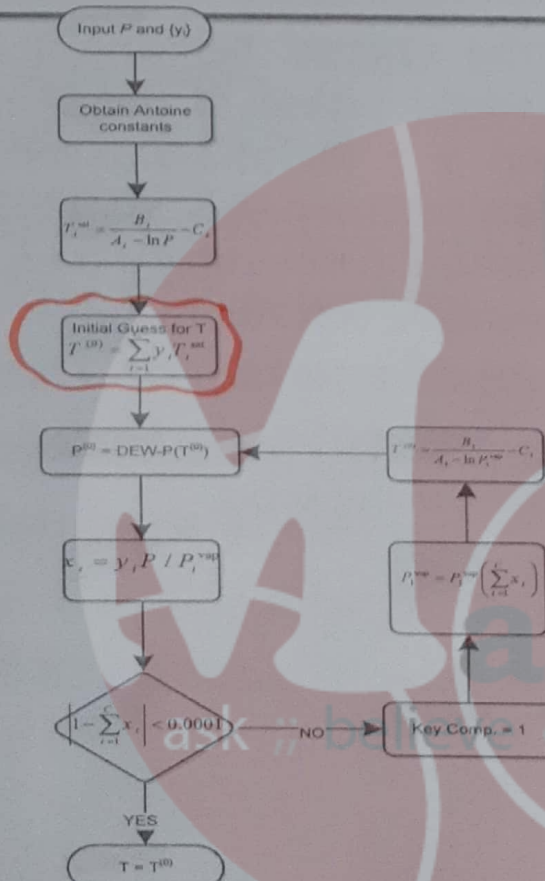


ask :: believe & recieve

Bubble-T: Concept and Algorithm



Dew-P: Concept and Algorithm



* ما يكون لنا عدد ال trays يعني كم Flash stage يحتاج عشان خفق separation معينة .



* لغزمني عذري mix (50% : 50%) بدي المادة الأولى 99% من المادة الأولى والثانية في ال distillate ، ما بقدر أعمل مبخرة Flashing وأفضل 99% .

CHEMICAL ENGINEERING THERMODYNAMICS II (0905323)

08. FLASH CALCULATION USING RAOULT'S LAW

separation techq. ←

distillation أستاذ ال

multistage Flashing لي

Flash الوحدة هي ALI KH. AL-MATAR (aalmatar@ju.edu.jo)

single equilibrium stage of distillation

* متى بقدر أحقق separation عالي من single stage

ما يكون α عالية تقويًا (∞)
بسي يكون الفصل عالي

* ال Flash من أهم ال process في الصناعات الكيماوية

Chemical Engineering Department

University of Jordan

Amman 11942, Jordan

* حد جد Flash vessels في الصناعات

Flash vessels (يعني) بطارية مبخرة

Flash distillation ال column

venel يستعمل ما يكون عينا

* لغزمني عينا mix من H_2 و
مي في الظروف العادية ال H_2 بفضل يكون غاز داي liq خلو بنا بفعل Flashing
Uncondensable سهل مش مفترين ل
distillation عالي ، بس ما يكون عينا مواد ذائبة مح بعض α 1, 2, 5 بدي أروح

Outline uncondensable gases (سهل الفصل)

ال distillation لي هو multistage Flashing

- Flash Concept and Types
- Flash Calculations
- Deriving Equations for Isothermal Flash
- The Rachford-Rice (RR) Equation
- Bubble and Dew Calculations Using RR
- Solving the Rachford-Rice (RR) Equation
- Algorithm for Isothermal Flash

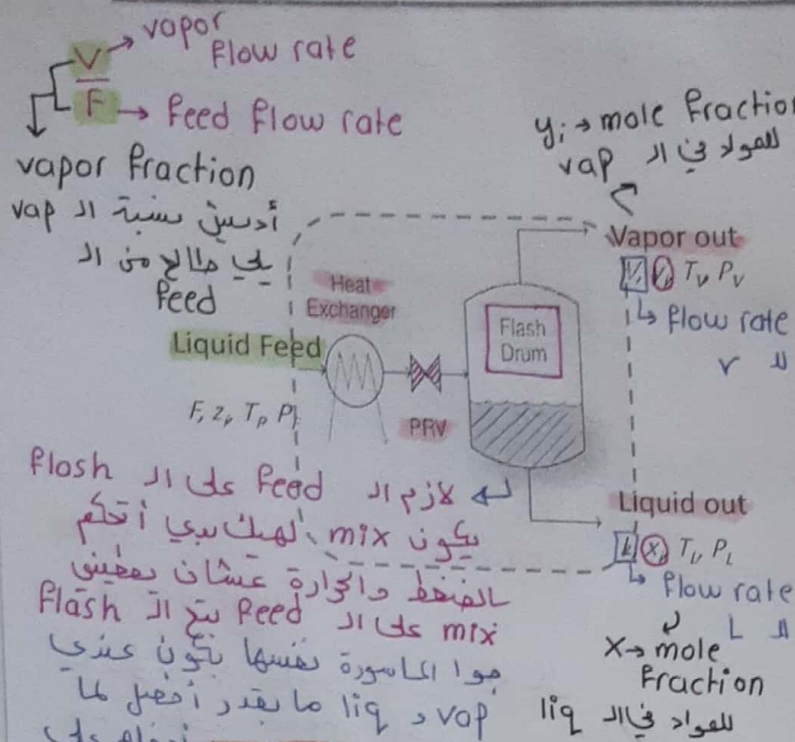
* الأستاذ بيح ال Flashing هو دمج ال material Balance مع ال eq relation ship (اربط $\times$ بار $\times$) زي Raoult's law (بدي اربط ال composition لي بـ phase مع ال phase الثانية ممكن يكون عذري معادلات أعتقد من Raoult's



Flash Concept and Types

Deriv

Overa



أسهل واحد ال Feed وال vap وال liq نفس الحرارة

- 1 T_V, P_V Isothermal Flash
- 2 $V/F=0, P_L$ Bubble-Point Temperature
- 3 $V/F=1, P_V$ Dew-Point Temperature
- 4 $V/F=0, T_L$ Bubble-Point Pressure
- 5 $V/F=1, T_V$ Dew-Point Pressure
- 6 $Q=0, P_V$ Adiabatic Flash
- 7 Q, P_V Nonadiabatic flash

بدي أدخل energy balance احسابات (أعقد الأمور)

Variables: there are $3C+10$ variables: $F, V, L, \{T, P\}_3, Q, \{x_i, y_i, z_i\}_C$ and $C+5$ degrees of freedom. Specify the $C+3$ variables F, z_i, T_F, P_F and **two additional variables**

لأنهم على ال Flash في الحالة عن طريق واحد 2 variables

Flash Calculations

- Flash calculations are a combination of material and energy balances, and equilibrium relations.
- In this course we are interested in isothermal flash which will avoid using energy balances.
- The flash problem is posed as:
 - Given:** feed composition and flow rate.
 - Feed** flow rate is assumed to be unity as a basis.
 - Wanted:** $\{x_i\}, \{y_i\}$, and vapor (V) and liquid (L) flow rates.

الحل قائم على ان ال Feed يساوي 1 لو كان مثلاً 100000 يكون ال ب 10000

L, V
Fraction
 $F=1$ لأنو ال

Deriving Equations for Isothermal Flash

Overall Material balance (MB)

$$L + V = 1$$

Species balance

$$z_i = x_i L + y_i V, i = 1, \dots, C$$

Eliminate L from the two balance equations to obtain

$$z_i = x_i (1 - V) + y_i V, i = 1, \dots, C$$

Combine MB and Equilibrium Relationships

Introduce the distribution coefficient $K_i = y_i / x_i$

Function of Temp (بجسبها)

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{P_i^{vap}}{P}, i = 1, \dots, C$$

$$y_i = \frac{z_i K_i}{1 + V(K_i - 1)}, \text{ or } x_i = \frac{z_i}{1 + V(K_i - 1)}, i = 1, \dots, C$$

The vapor and liquid phase mole fractions must sum to unity, from which

$$\sum_{i=1}^C \frac{z_i K_i}{1 + V(K_i - 1)} - 1 = 0$$

$$\sum_{i=1}^C \frac{z_i}{1 + V(K_i - 1)} - 1 = 0$$

The Rachford-Rice (RR) Equation

Solving

■ Solution of any of the two last equations is dependent on the correct value of V i.e., the fraction of the feed that is vaporized.

■ A more convenient way of solving is to take the difference between the F_y and F_x to obtain the Rachford-Rice equation:

من أسهل معادلات الهندسة الكيميائية الكيفية (monotonic)

$$F = F_y - F_x = \sum_{i=1}^C \frac{z_i (K_i - 1)}{1 + V (K_i - 1)} = 0$$

أحسن لأن ما يغير اتجاهه يا متزايد دائما يا متناقص دائما هاهي أكمله لا يتكون أكيد راج نوصله

■ This becomes convenient using the Newton-Raphson method due to the **monotonic** behavior of the derivative of this function.

$$\frac{dF}{dV} = - \sum_{i=1}^C \frac{z_i (K_i - 1)^2}{[1 + V (K_i - 1)]^2}$$

أما ال F_x او F_y

بتزايد وبتناقص

Root الفج لازم

يكون ال V بين ال 0 وال 1

sat'd liq $\rightarrow$ mix $\rightarrow$ sat'd vap

Bubble and Dew Calculations Using RR

■ Bubble point ($V = 0$)

$$\sum_{i=1}^C \frac{z_i (K_i - 1)}{1 + V (K_i - 1)} = 0$$

$$\Rightarrow \sum_{i=1}^C z_i K_i = 1$$

$z \rightarrow x$

$$\sum x \frac{y}{x} \rightarrow \sum y = 1$$

■ Dew point ($V = 1$)

$$\sum_{i=1}^C \frac{z_i (K_i - 1)}{1 + V (K_i - 1)} = \sum_{i=1}^C \frac{z_i (K_i - 1)}{K_i} = 0$$

$$\Rightarrow \sum_{i=1}^C \frac{z_i}{K_i} = 1$$

$z \rightarrow y$

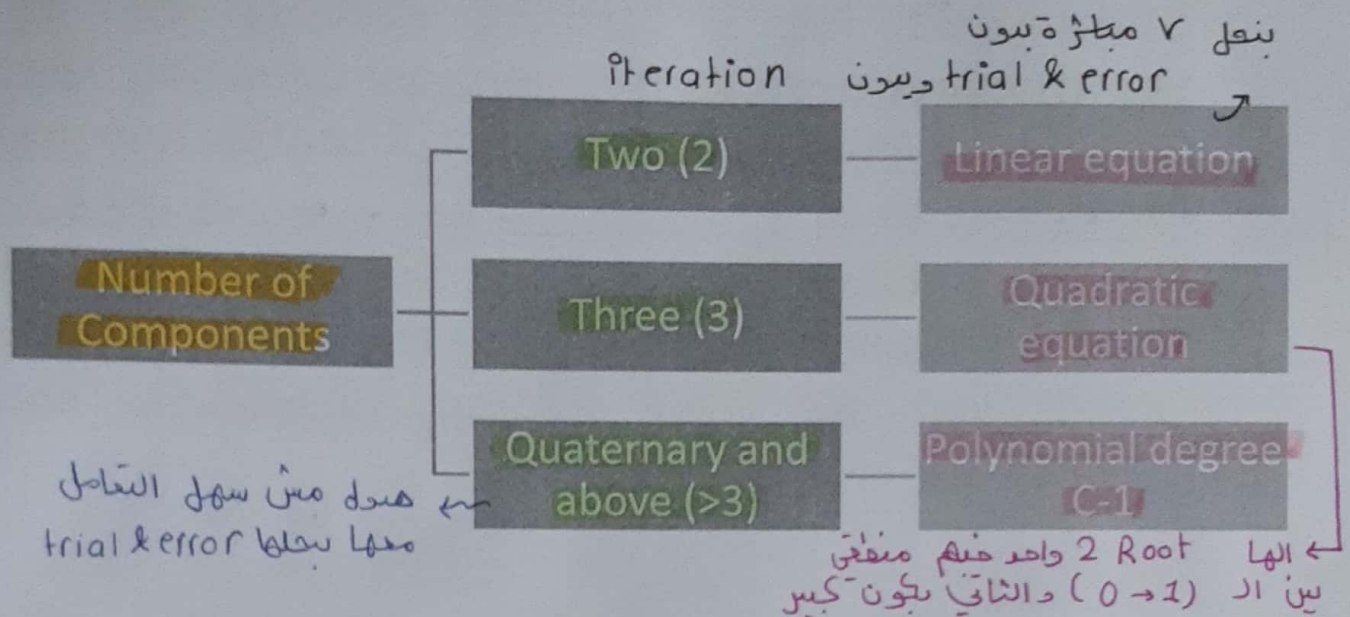
$$\sum \frac{y}{x} \rightarrow \sum x = 1$$

Flash calculation هي اعادة العامة

adar

ask believe receive

Solving the Rachford-Rice (RR) Equation

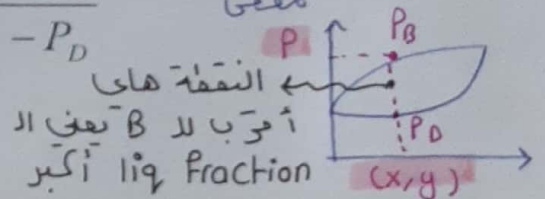


① A good initial guess for V is 0.5 since it is bracketed between 0 and 1!

② A better initial guess is to use

$$V^{(0)} = \frac{P_B - P}{P_B - P_D}$$

Pressure معني



Binary System in Rachford-Rice Equation

زبقنا شكل المعادلة

$$\frac{z_1(K_1 - 1)}{1 + V(K_1 - 1)} + \frac{z_2(K_2 - 1)}{1 + V(K_2 - 1)} = 0$$

$$z_1(K_1 - 1)(1 + V(K_2 - 1)) + z_2(K_2 - 1)(1 + V(K_1 - 1)) = 0$$

$$z_1(K_1 - 1) + z_1V(K_1 - 1)(K_2 - 1) + z_2(K_2 - 1) + z_2V(K_2 - 1)(K_1 - 1) = 0$$

$$V[z_1(K_1 - 1)(K_2 - 1) + z_2(K_2 - 1)(K_1 - 1)] = -z_2(K_2 - 1) - z_1(K_1 - 1)$$

كل لي على أوجد K_1
و K_2 وال z_1 وال z_2
وأوجد V لي منها بقدر
أوجد ال x وال y

$$V = -\frac{z_2(K_2 - 1) + z_1(K_1 - 1)}{[z_1(K_1 - 1)(K_2 - 1) + z_2(K_2 - 1)(K_1 - 1)]}$$



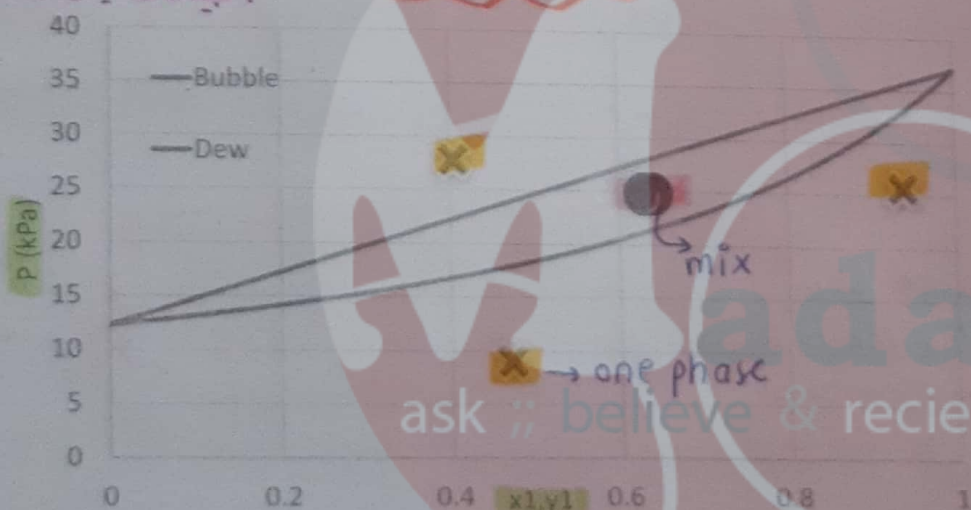
Quiz

- Show that for a ternary system the RR equation reduces to a quadratic equation that can be solved using the discriminator method for V.
- Derive a general expression for any arbitrary number of components using the RR equation.
 - Hint you are going to get summations and products.

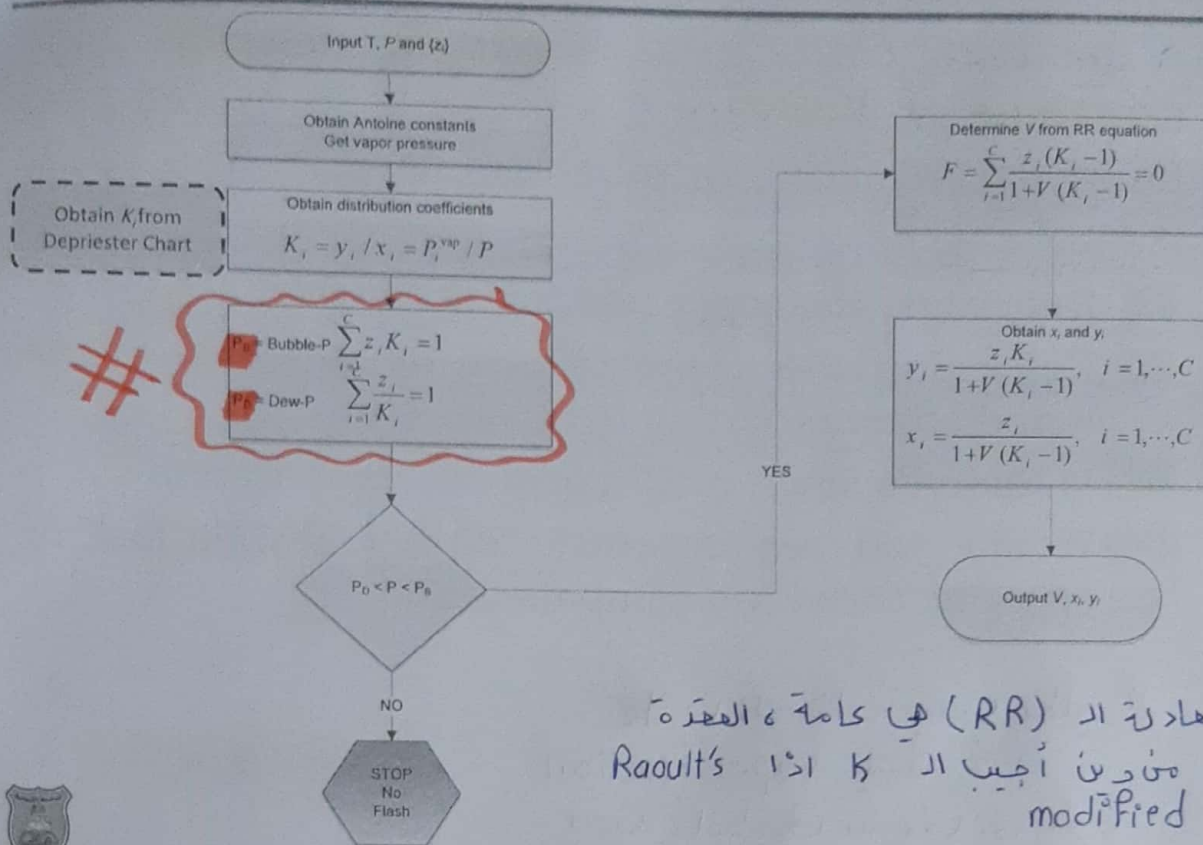
Precautions and Tricks

- Carry a Bubble- P and a Dew- P calculation to check that the given pressure is indeed within the two phase region

لازم قبل ما نحسب واهل على ال
Flashing لازم اتأكد بالاول انو
البيانات بياعندنا في السؤال هي
Flashing
ال P بيكون
بالغن (mix)



Algorithm for Isothermal Flash



* معادلة الـ (RR) هي عامة، المعادلة
تكون منادى أجيب الـ ك اذا Raoult's
modified

* ايّا بالـ Flashing بمقياس T & P
& composition of feed

Example

An equimolar mixture of benzene and toluene at 370 K and 1 bar is to be fed to a flash drum.

- I. Determine the vapor fraction of the feed. If the total flowrate is 10000 mole/h determine the vapor flowrate.
- II. Determine the compositions of the vapor and liquid streams exiting the flash drum.
- III. Is Raoult's law a good model for such system?
- IV. Would you recommend ordinary distillation to separate these two components?

← مائي
equimolar
ternary
system
1/3 1/3 1/3

ask :: believe & recieve

Solution using Excel

Example

A mixture containing benzene, toluene, and m-xylene at 400 K and 1.5 bar is to be fed to a flash drum. The composition is $z_i = \{0.4, 0.2, 0.4\}$.

- Determine the vapor fraction of the feed.
- Determine the compositions of the vapor and liquid streams exiting the flash drum.
- Is Raoult's law a good model for such system?
- Would you recommend ordinary distillation to separate these two components?

* في الصناعة يجب نفلح ال
vapor fraction يكون 0.5
يجب تحفظا على مستوى اي يكون
في مستوى التلك .

Solution using Excel

Solution

وحدة منهم لازم تكون
موت الواحد والثانية اقل من واحد

z_i	P_i^*	K_i	$K_i - 1$	$z_i(K_i - 1)$	$z_i(K_i - 1) / (1 + V^*(K_i - 1))$	x_i	y_i
Benzene	0.4	3.5231	2.3487	1.3487	0.5395	0.2954	0.2190
Toluene	0.2	1.5723	1.0482	0.0482	0.0096	0.0094	0.1943
m-xylene	0.4	0.7208	0.4806	-0.5194	-0.2078	-0.3048	0.5867
sum					0.0000	1.0000	1.0000

لح عشان اناك انو صبح لازم
يكون عندي اع الاقل مادة وحدة
اقل من الصنف اع عندي ومادة
اكثر اذا التنتين اكثر او التنتين

اقل يكون ما عنا
Flashing

* اذا كلم اقل من 1
(subcooled)

* اذا اكبر من 1
(superheated)

PB	2.0120
PD	1.2568
PB-P/(PB-PD)	0.6780
V	0.6127

P
بالسؤال
بالتي يعني
عندي
Flashing

ask ; believe & recieve



CHEMICAL ENGINEERING THERMODYNAMICS II (0905323)

09. MODIFIED RAOULT'S LAW: ACTIVITY COEFFICIENTS

ALI KH. AL-MATAR (aalmatar@ju.edu.jo)

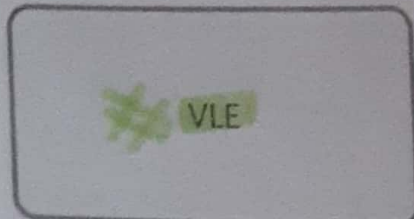
Chemical Engineering Department
University of Jordan
Amman 11942, Jordan

Outline

- General Approaches to VLE
- Assumptions in Raoult's Law
- Assumptions in Modified Raoult's Law
- Limitations and Exceptions
- Approaches to Activity Coefficient
- Definition of Activity Coefficients
- Gibbs-Duhem (G-D) Equation for γ
- One-Constant (Two-Suffix) Margules Equation
- van Laar Activity Coefficient Model
- VLE Experimental Data



General Approaches to VLE



Isofugacity condition: fugacity of each component in all phases is the same at equilibrium

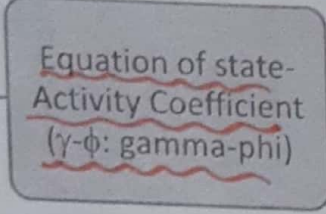
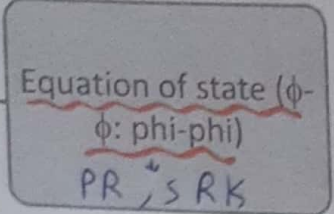
$$f_i^L(T, P, x) = f_i^V(T, P, y)$$

Function
لا تجارة والصنف

في عند الاتزان $P^V = P^L$

composition in liq (x)

$$x_i P \phi_i^L(T, P, x) = y_i P \phi_i^V(T, P, y)$$

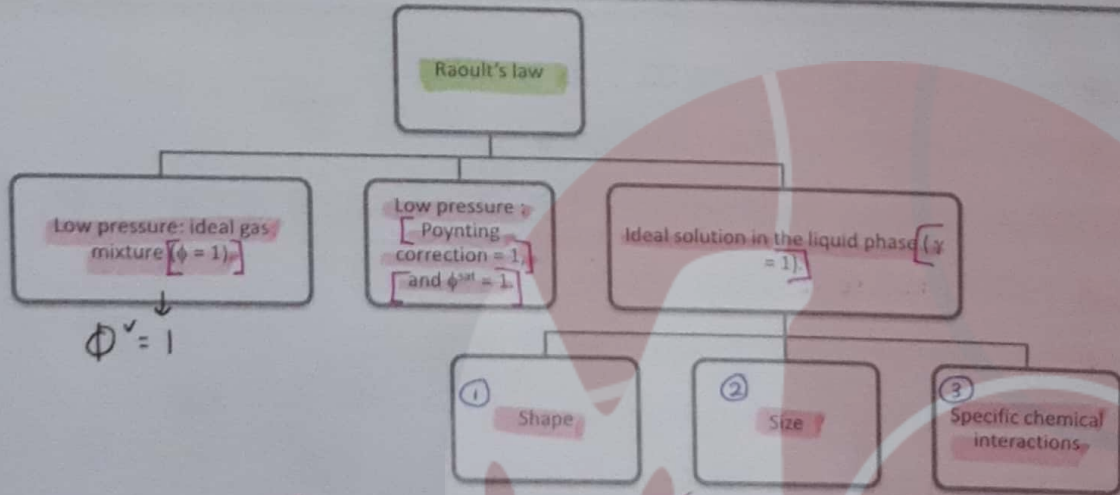


$$x_i \gamma_i(T, P, x) \phi_i^{L, sat}(T, P_i^{sat}) P_i^{sat} \exp\left[\frac{v_i(P - P_i^{sat})}{RT}\right] = y_i P \phi_i^V(T, P, y)$$

(gamma)

poyniting factor

Assumptions in Raoult's Law



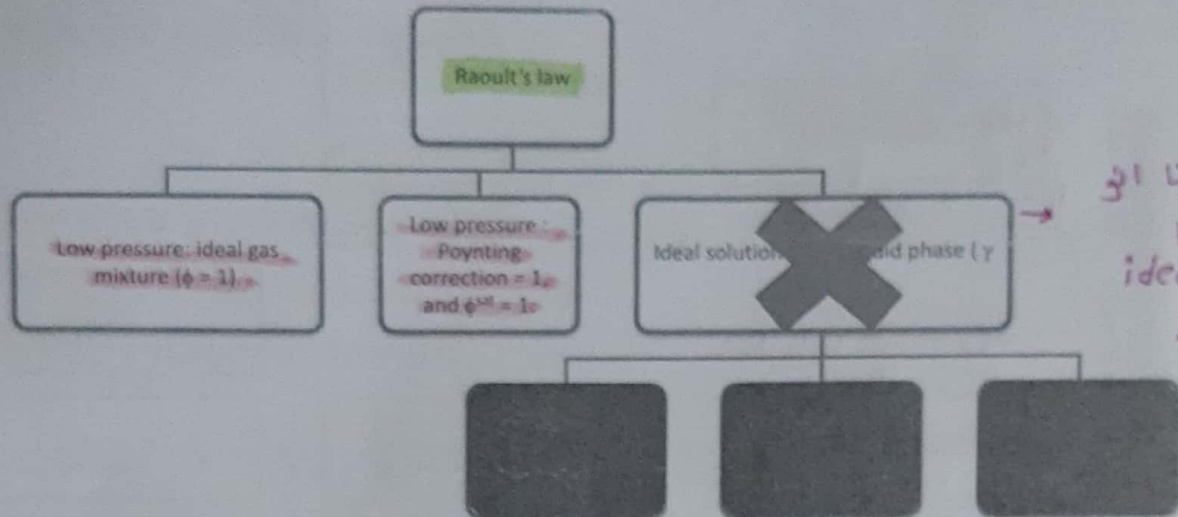
$$x_i \gamma_i(T, P, x) \phi_i^{L, sat}(T, P_i^{sat}) P_i^{sat} \exp\left[\frac{v_i(P - P_i^{sat})}{RT}\right] = y_i P \phi_i^V(T, P, y)$$

ask :: believe :: recieve

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

Raoult's law

Assumptions in Modified Raoult's Law



اعتبرنا انو
ما عنا
ideal solution
الهيا
منفكة

$$x_i \gamma_i(T, P, x) \phi_i^{l, \text{sat}}(T, P_i^{\text{sat}}) P_i^{\text{sat}} \exp \left[\frac{v_i (P - P_i^{\text{sat}})}{RT} \right] = y_i P \phi_i^g(T, P, y)$$

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

ببي اربط حنفة gamma
composition دار P دار T

Limitations and Exceptions

* استثناءات :-

1

Mixtures of strongly polar and/or hydrogen-bonding components.

الكواد لي ال
polarity

عكس التان ، الكادة ينتفع على بعض
polymer من حالها في ال solution تبعها

2

Mixtures of associating components e.g., acetic acid or hydrogen fluoride.

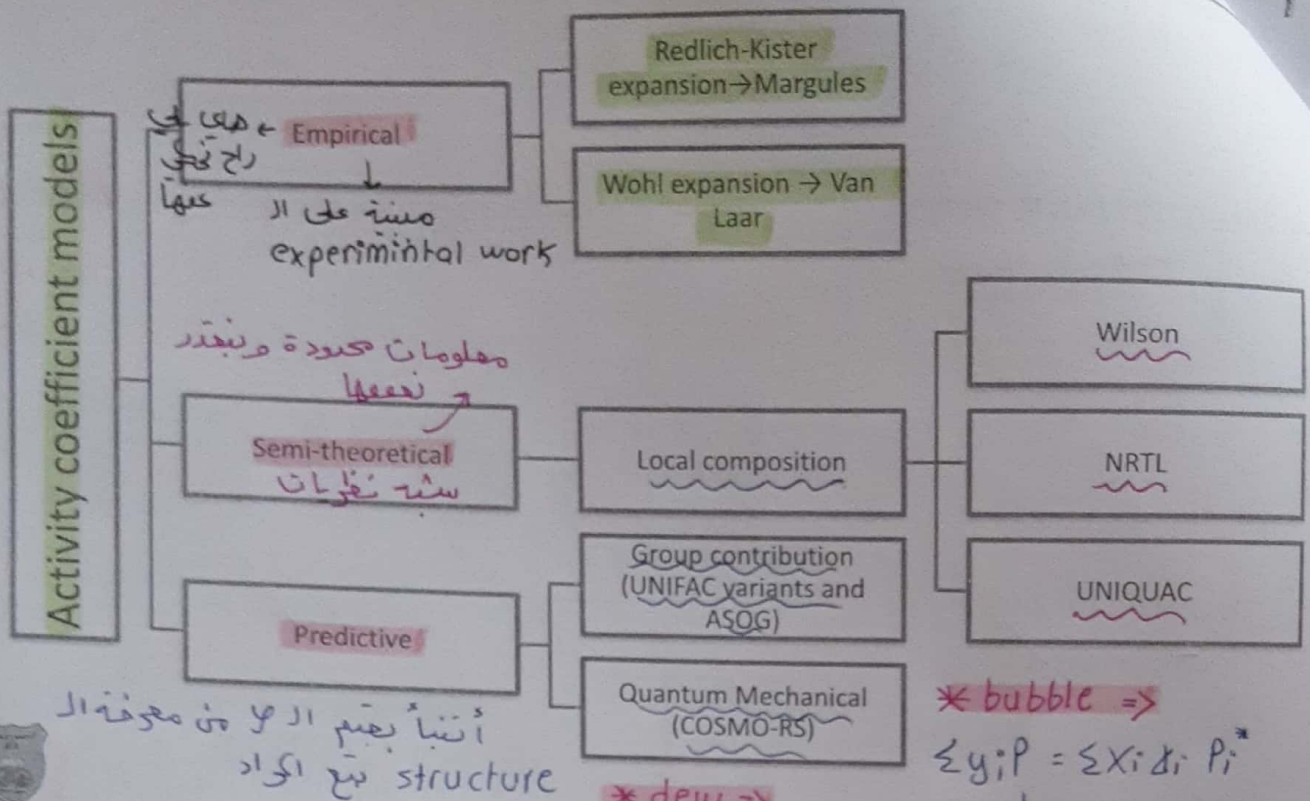
درجات حرارة مقللة

3

Mixtures at cryogenic temperatures since gas phase corrections are usually significant.

Approaches to Activity Coefficient

Definition
Activity co



* dew =>

$$P = \frac{1}{\sum y_i / P_i^* \gamma_i}$$

* bubble =>

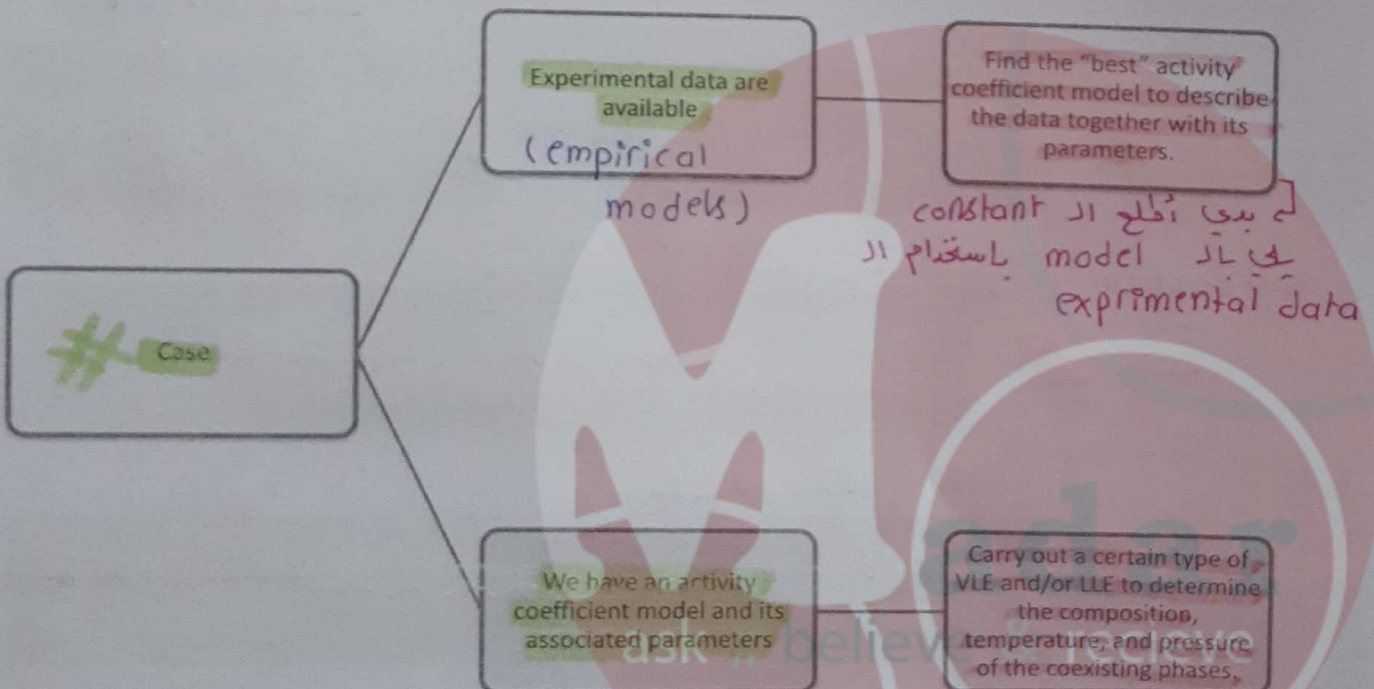
$$\sum y_i P = \sum x_i \gamma_i P_i^*$$

Function في اد x_i

* flash =>

$$K_i = P_i^{vap}(\gamma_i) / P$$

Situations



Definition of Activity Coefficients

Activity coefficient is defined as

$$RT \ln \gamma_i(T, P, \mathbf{x}) = \bar{g}_i^{\text{ex}} = \left(\frac{\partial N g^{\text{ex}}}{\partial N_i} \right)_{T, P, N_{j \neq i}}$$

Unity for an ideal mixture (IM).

Nonideal (real) mixtures given by:

$$\gamma_i(T, P, \mathbf{x}) = \exp\left(\frac{\bar{g}_i^{\text{ex}}}{RT}\right) = \exp\left(\frac{1}{RT} \int_0^P [\bar{v}_i(T, P, \mathbf{x}) - v_i(T, P)] dP\right)$$

Total excess Gibbs energy given by:

$$\frac{g^{\text{ex}}}{RT} = \sum_{i=1}^C x_i \ln \gamma_i$$



Behavior of g^{ex} for Binary Mixtures

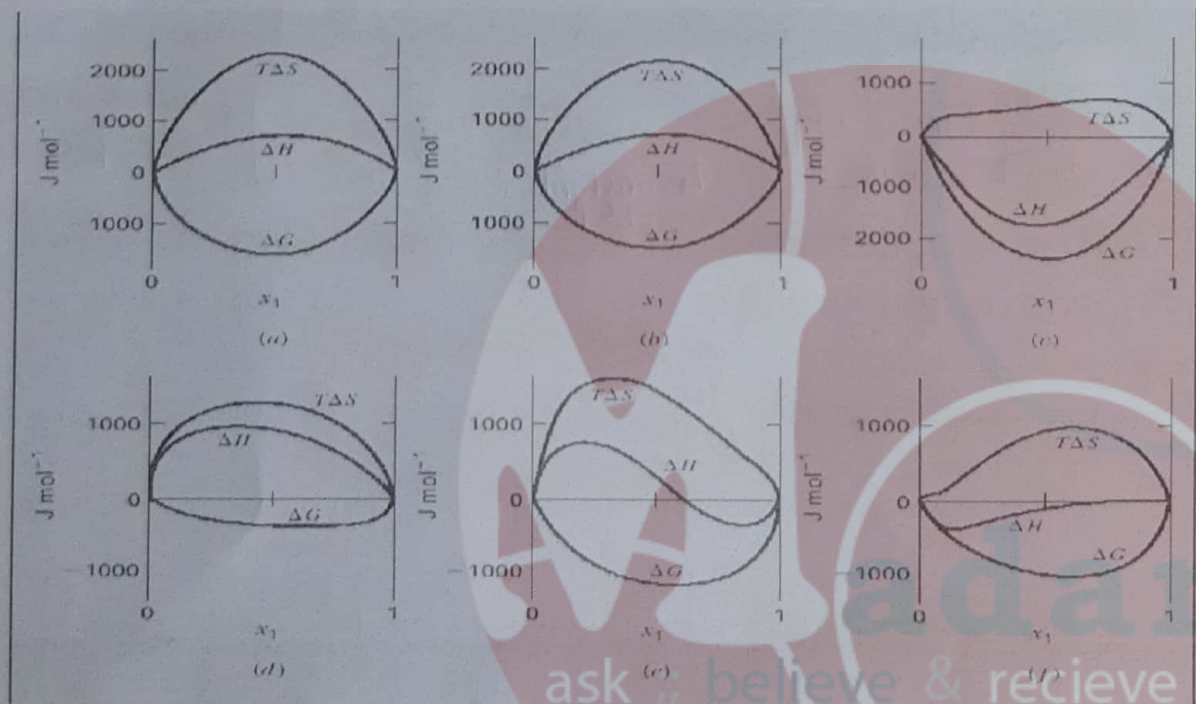


Figure 12.13: Property changes of mixing at 50 °C for six binary liquid systems: (a) chloroform(1)/n-heptane(2); (b) acetone(1)/methanol(2); (c) acetone(1)/chloroform(2); (d) ethanol(1)/n-heptane(2); (e) ethanol(1)/chloroform(2); (f) ethanol(1)/water(2).

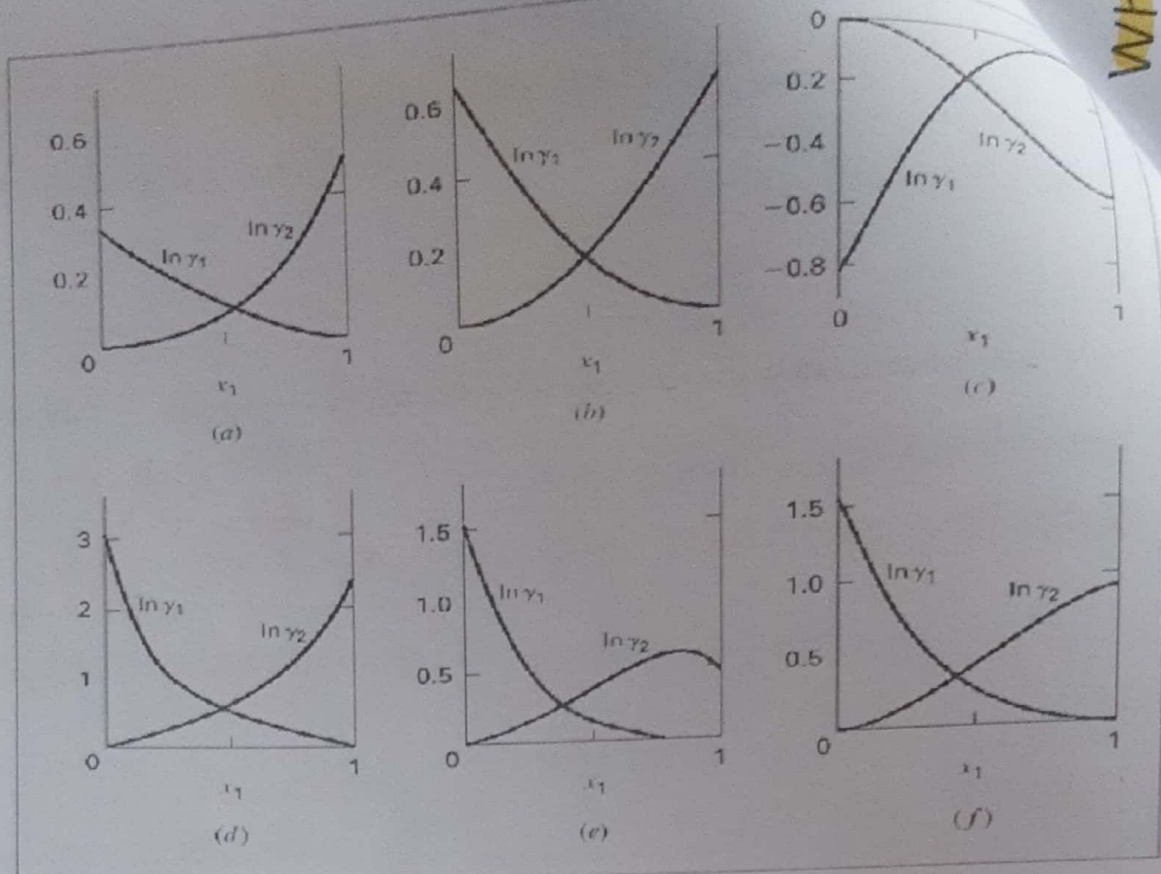


Figure 12.9: Logarithms of the activity coefficients at 50°C for six binary liquid systems: (a) chloroform(1)/n-heptane(2); (b) acetone(1)/methanol(2); (c) acetone(1)/chloroform(2); (d) ethanol(1)/n-heptane(2); (e) ethanol(1)/chloroform(2); (f) ethanol(1)/water(2).

Gibbs-Duhem (G-D) Equation for γ

Gibbs-Duhem equation for excess properties

Gibbs energy for closed system $\left[\int_{T,P}^{\text{constant}} [s^{\text{ex}} dT - v^{\text{ex}} dP] + \sum_{i=1}^C x_i d\bar{g}_i^{\text{ex}} = 0 \right]$ Gibbs energy for open system

Use the definition of activity coefficients to obtain, at constant T and P ,

General G-D

$$\sum_{i=1}^C x_i d \ln \gamma_i \Big|_{T,P} = 0$$

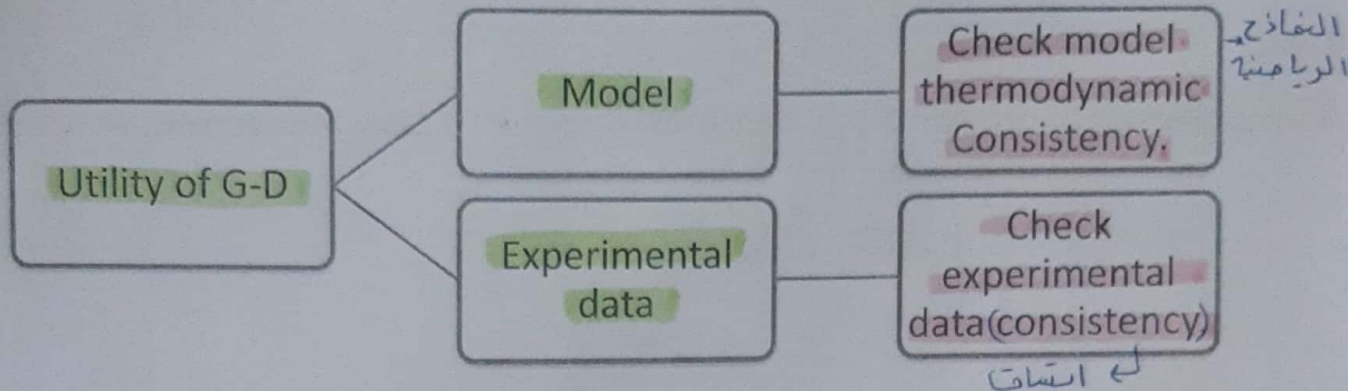
G-D for Binary system

$$x_1 \left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_1} \right)_{T,P} + x_2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_1} \right)_{T,P} = 0$$

thermo $\rightarrow$ هياي من أهم العلاقات في ال
 exp. data لما يستعمل في ال
 لكما كانت ال exp. data أدق لازم
 مطلع عندي (0)

مقدار متغيرا
 هياي لكفاءة
 γ
 متغيرين ال
 independantly اذا عرفت التغير في وحدة
 يعرف التغير في الثانية

Why is G-D Equation Important?



Self-read section 11-9 in Dahm 2014 and check the example there-within.



Model Consistency Using G-D Equation

A model is proposed for the excess Gibbs energy as $\frac{g^{ex}}{RT} = Ax_1x_2$. Is this model thermodynamically consistent for a binary system?

Total gibbs

منزلة بعدد الجزيئات لا الجزيء

أعطاني الـ g Function في الـ mole fraction لازم اشتق بالنسبة لعدد الجزيئات

$$\textcircled{1} RT \ln \gamma_1 = \bar{g}_1^{ex} = \left(\frac{\partial Ng^{ex}}{\partial N_1} \right)_{T,P,N_2} = \left(\frac{\partial A N_1 x_1 x_2}{\partial N_1} \right)_{T,P,N_2} = \left(\frac{\partial A (N_1 N_2 / (N_1 + N_2))}{\partial N_1} \right)_{T,P,N_2}$$

$$= A \left(\frac{\partial N_1 N_2 / (N_1 + N_2)}{\partial N_1} \right)_{T,P,N_2} = A \left(\frac{N_2 (N_1 + N_2) - N_1 N_2}{(N_1 + N_2)^2} \right) = A \left(\frac{N_2 (N_2)}{(N_1 + N_2)^2} \right) = Ax_2^2$$

$$x_1 = \frac{N_1}{N}$$

$$\textcircled{2} RT \ln \gamma_2 = \bar{g}_2^{ex} = \left(\frac{\partial Ng^{ex}}{\partial N_2} \right)_{T,P,N_1} = A \left(\frac{\partial N_1 N_2 / (N_1 + N_2)}{\partial N_2} \right)_{T,P,N_1} = A \left(\frac{N_1^2}{(N_1 + N_2)^2} \right) = Ax_1^2$$

$$x_2 = \frac{N_2}{N}$$

$$x_1 \left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_1} \right)_{T,P} + x_2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_1} \right)_{T,P} = Ax_1 \left(\frac{\partial x_2^2}{\partial x_1} \right)_{T,P} + Ax_2 \left(\frac{\partial x_1^2}{\partial x_1} \right)_{T,P} = 0?$$

$$-2x_1(1-x_1) + 2x_2x_1 = 2x_1x_2 - 2x_1x_2 = 0$$

consistent

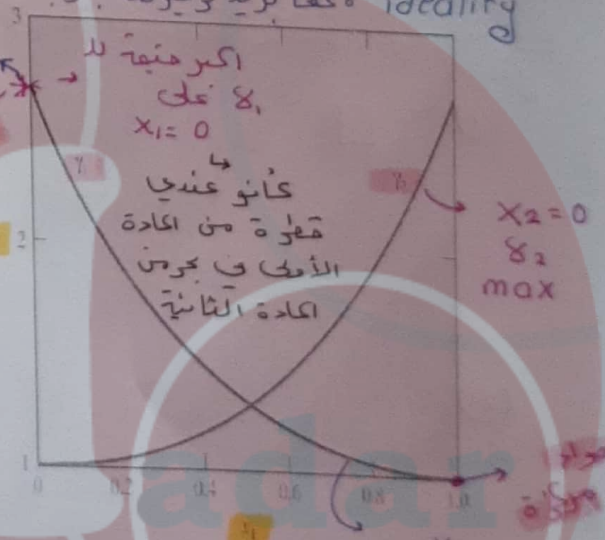
يعني يقدر استعمله لوصف activity coefficient

Consistent!

Parameter $A > 0$ / lead

Probably, the simplest model for γ ($x_1=0$) infinite dilution
 ideality
 $\ln \gamma = -A x_1^2$
 ideality

ask believe & receive
composition ^{دال} gamal
سواء كلفة كلفة
* الة ^{دال} Result ^{معدن الحاد}



حتم ال P الى بحسبها اعد
Raoult's من حتم ال P الى

bubble
curve
Raoult's law
t's law

■ $A > 0$ leads to $\gamma > 1$; positive deviations from Raoult's law.

line $A < 0$ leads to $\gamma < 1$; negative deviations from Raoult's law.

$$\ln y_1 = Ax_2^2 \rightarrow y_1 > 1$$

$$+ \quad - \quad + \rightarrow y_1 < 1$$

Parameter A is related to infinite dilution activity coefficient as:

$$\ln \gamma_1^\infty = \ln \gamma_2^\infty = A$$

■ satisfactory model for liquid mixtures containing constituents of similar size, shape, and chemical nature.

Resort to more complicated models for dissimilar (asymmetrical) mixtures. *margules*



ures. Margules model
معنا mirror image (ال sys العربية لبعض)

ما يَكُونُ لنا قافِ model

van Laar Activity Coefficient Model

Used often to correlate vapor-liquid equilibrium (VLE) data.

(VLE) data.

$$\frac{g^{\text{ex}}}{RT} = x_1 x_2 \frac{AB}{Ax_1 + Bx_2} \Rightarrow \ln \gamma_1 = \frac{A}{\left[1 + \frac{A x_1}{B x_2}\right]^2}, \quad \ln \gamma_2 = \frac{B}{\left[1 + \frac{B x_2}{A x_1}\right]^2}$$

Used for asymmetrical mixtures i.e., the activity coefficient of the first component is not a mirror image of the second component.

Close to symmetrical mixtures yields approximately the same values of A and B.

For higher asymmetry the values of A and B depart from each other.

General case for the two-suffix Margules equation when $A = B$.

The parameters A and B are tabulated in many references e.g., Sandler, Perry's and properties of gases and liquids.

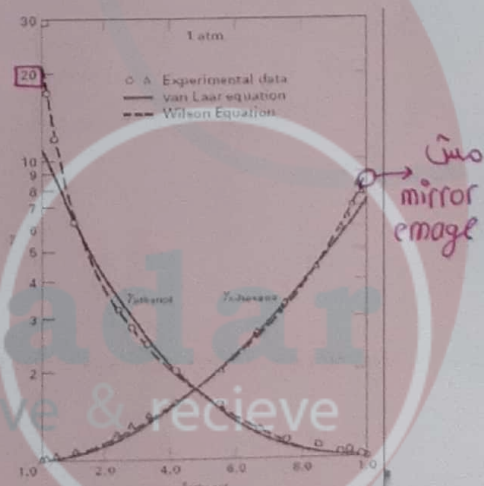


Figure 2.16 Liquid-phase activity coefficients for ethanol/hexane system.



van Laar Activity Coefficient Model

- The values of the parameters can be obtained from a single measurement.

$$A = \left[1 + \frac{x_2 \ln \gamma_1}{x_1 \ln \gamma_2} \right]^2 \ln \gamma_1, \quad B = \left[1 + \frac{x_1 \ln \gamma_1}{x_2 \ln \gamma_2} \right]^2 \ln \gamma_2$$

- Infinite dilution activity coefficients are given by:

$$\ln \gamma_1^\infty = A, \quad \ln \gamma_2^\infty = B$$

$\gamma = 1$
↓
Raoult's law

- Can fit systems with either positive or negative deviations from Raoult's law.

- Important in case of mixtures of self-associated polar molecules with nonpolar molecules such as hydrocarbons.

- Do not use for systems that exhibit minima or maxima

- In the dilute region the predictions are poor.

- May erroneously predict formation of two liquid phases when activity coefficients are larger than 7

shape size ← CH₄ methane
non-ideal solution ← مختلف درج
لهي

C₁₂H₂₆ n-dodecane



benzene



phenol

(OH) → بتطلي
الكلية polar
بشكل كبير جداً

Table 9.5-1 The van Laar Constants for Some Binary Mixtures

Component 1-Component 2	Temperature Range (°C)	A α	B β
Acetaldehyde-water	19.8-100	1.59	1.80
Acetone-benzene	56.1-80.1	0.405	0.405
Acetone-methanol	56.1-64.6	0.58	0.56
Acetone-water	{ 25	1.89	1.66
Benzene-isopropanol	56.1-100	2.05	1.50
Carbon disulfide-acetone	71.9-82.3	1.36	1.95
Carbon disulfide-Carbon tetrachloride	39.5-56.1	1.28	1.79
Carbon tetrachloride-benzene	46.3-76.7	0.23	0.16
Ethanol-benzene	76.4-80.2	0.12	0.11
Ethanol-cyclohexane	67.0-80.1	1.946	1.610
Ethanol-toluene	66.3-80.8	2.102	1.729
Ethanol-water	76.4-110.7	1.757	1.757
Ethyl acetate-benzene	25	1.54	0.97
Ethyl acetate-ethanol	71.1-80.2	1.15	0.92
Ethyl acetate-toluene	71.7-78.3	0.896	0.896
Ethyl ether-acetone	77.2-110.7	0.09	0.58
Ethyl ether-ethanol	34.6-56.1	0.741	0.741
n-Hexane-ethanol	34.6-78.3	0.97	1.27
Isobutane-furfural	59.3-78.3	1.57	2.58
Isopropanol-water	{ 37.8	2.62	3.02
Methanol-benzene	51.7	2.51	2.83
Methanol-ethyl acetate	82.3-100	2.40	1.13
Methanol-water	55.5-64.6	0.56	0.56
Methyl acetate-methanol	62.1-77.1	1.16	1.16
Methyl acetate-water	{ 25	0.58	0.46
n-Propanol-water	64.6-100	0.83	0.51
Water-phenol	53.7-64.6	1.06	1.06
	57.0-100	2.99	1.89
	88.0-100	2.58	1.13
	100-181	0.83	3.22

Source: This table is an adaptation of one given in J. H. Perry, ed., Chemical Engineers' Handbook, 4th ed., McGraw-Hill, New York (1963), p. 13-7.

* معلومة :-

do → 12
ono → 11

* اذا كنتي
ideal solution
مقيم A و B
قربا للصفر

* لي صمد عليهم
بالزهره همد كلم

symmetrical
ربطت عليهم اد

margule
model

* على الامثلة لي باحد
هون ذا اسن بعضي ليهك
لا حقيقها حليله

* في حالات ثابته يكون
mixability gab

هون يكون لا كيرة
interactione

highly repulsive
مثل زيت دماء و vap

margule
model
A = B
عليه لانيو

* ما A و B يكونوا
قربا لبعض يكون
symmetrical

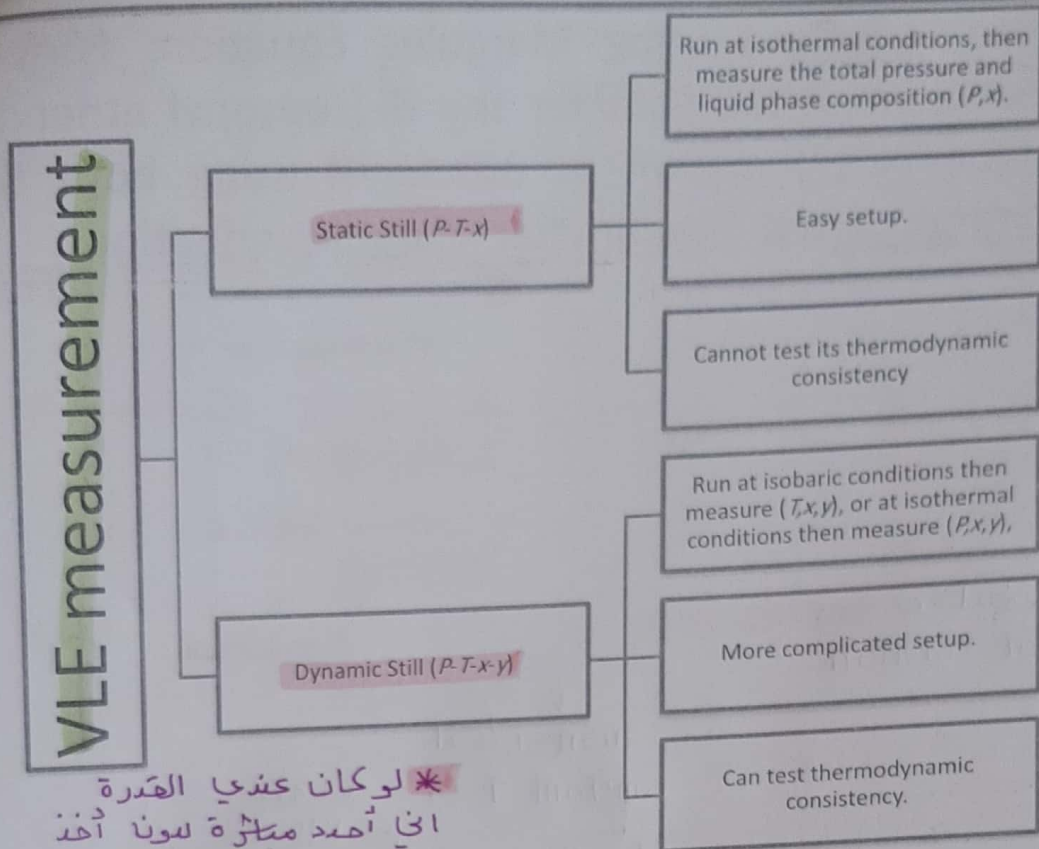
* نلاحظ انو جيم
A و B ، كلم
مولين الواحد
تقريبا يعني لا
راج تكون 2, 3

ln γ = 1
e
γ = 2.7

system
asymmetrical
هيم A و B لجاد كثير
عن بعضي

* إذا برجع reactant يكون يدفع الـ Reactor
 product وهاي أهوية نعمل Recycle

VLE Experimental Data

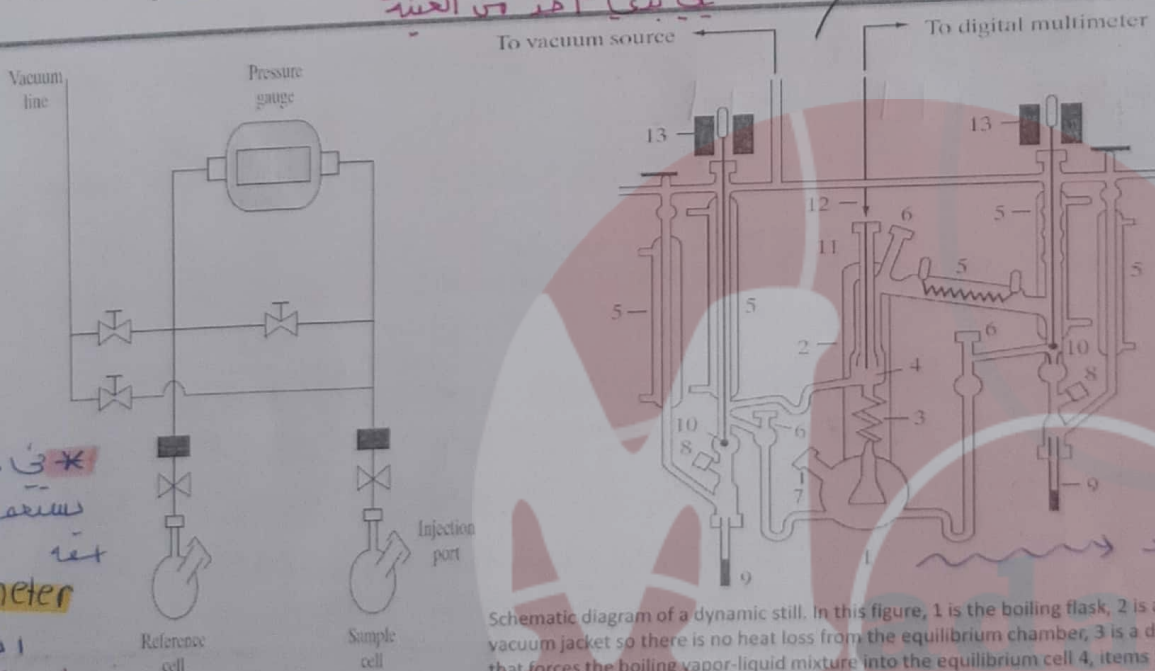


* لو كان عندي القدرة
 اني احدد مباشرة لكون اخذ
 عنية مثل انو يتغير اللون يكون
 اضمن

بدون اخذ حجم كبير للعينات عشان ما يتغير
 التركيز بشكل كبير جدا يعني باخذ 2% لـ 3% من
 الحجم الكلي وهذا اسمه **invasive method**

VLE Experimental Data

لا يتغير لانه
 لي بيدي اخذ من العينة



Schematic diagram of a dynamic still. In this figure, 1 is the boiling flask, 2 is a vacuum jacket so there is no heat loss from the equilibrium chamber, 3 is a device that forces the boiling vapor-liquid mixture into the equilibrium cell 4, items 5 are condensers to insure that no vapor is lost, items 6 are injection ports so that composition changes can be made, 7 is a thermometer port for the bath, items 8 and 10 are valves used to divert liquid to the sampling vials (9) for analysis and actuated by electromagnets (13), 11 is the thermometer well for the equilibrium chamber, and 12 is a very accurate platinum resistance thermometer to measure the temperature in the equilibrium cell.

* في جهاز راح
 يستعمل في الجبر
 قه

Refractometer

انكاس
 بحد تراكنز محنية
 ونشوف شو حمية الـ



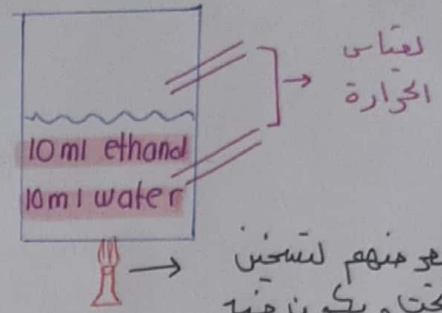
RI
Refractive index

محامل الانكسار ديلم رعة

نفسه
 بعدين بيتر
 بعدين
 ينكف

VLE measurement → أساليب راح تقفلها في المختبر >

ethanol - water → * جنباً 10 ml من
 10 ml 10 ml
 الحادتين، امنا
 بنقل نعامل مع كتلة
 ينفذ 10 g لأنها أدق
 وإذا عرفت الكتلة بقدر تكون ال mole fraction
 لأن عدد الكرات معروفة .



condenser من فوق يستقر في التسخين لفترة معينة ويكثف ويرجع وهكذا راح يجمع عندي لانهائية اتزان بين ال vap ← liq

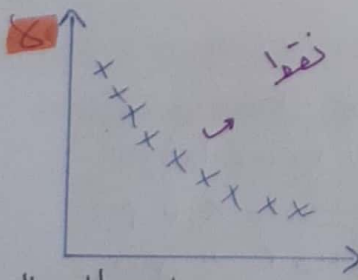
* كيف بدى أتأكد انو حار عندي اتزان %

1- thermal equilibrium → بطلا
 ميزان حرارة عند ال liq وعند ال vap
 وبقيس الحرارة لغاية ما يهبط تساري في الحرارة

2- mechanical equilibrium → متساوي لأنو عند 1 atm

3- chemical equilibrium → ما بقدر أقيسهم
 (G or F) → متغيرة، طيب
 بدي أعزل > 10

$P(T, P, x)$
 بدي أثبت انو
 التركيز راح يثبت، بطل
 أخذ عينات من ال liq وال vap
 وقللهم لغاية ما يثبت التركيز
 وهيك يكون وصلت للاتزان .



constant ال بطلع ال
 model بطلع
 Pitting وياتي بقدر أطلع
 ال model على أي
 composition مش بس لي المختبر

* Binary system :-

T, P, x_1, y_1 → كلهم يعرفهم

modified Raoult's law =>

$$x_i = \frac{y_i P}{x_i P_i^{vap}}$$

 بحسب x_1 و x_2
 إذا متساويات خلص
 يكون ideal إذا
 مختلفات يكون عندي positive
 negative deviation

بها انو حار عندي جيم x_1 و x_2
 لباتي بقدر أغير الكتلة واحسب
 x_1 و أمثلهم بيانياً ←

* modified أوسع من ال Raoult's
 تقنيات أوسع وفيه azeotrop لهيك ال
 modified أقرب للواقع .

① bubble calculation :-

$$\sum y_i P = \sum x_i \gamma_i P_i^{vap}$$

$$P = \sum x_i \gamma_i P_i^{vap} \rightarrow \text{Function في الـ } x \text{ اذا الـ } x \text{ عندي بقدر احسب الـ}$$

② dew calculation :-

$$y_i P = \sum x_i \gamma_i P_i^{vap}$$

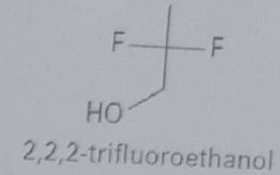
$$P = \frac{1}{\sum \frac{y_i}{\gamma_i P_i^{vap}}} \rightarrow \text{trial \& error}$$

③ Flash calculation :-

$$\sum \frac{z_i (K_i - 1)}{1 + v(K_i - 1)}$$

$$K_i = \frac{\gamma_i P_i^{vap}}{P}$$

عندي مشكلة لما
يجريها ، بدني افرض
قيم الـ x وأوجد الـ K
وبعد الـ v وبشوف x اذا
نفس لي مررتها يكون حل صحيح.



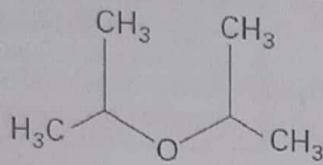
* كيف بدني افرض قيمة الـ x ؟
استعمل Raoult's law وبقطع قيم الـ
 x منو ، ما راح يقطع بعيد عن الـ
modified

يلش x من Raoult's law بعدين
بجعل على الـ modified

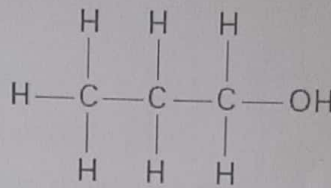
Example 11-4 from Dahm (2014)

Data reduction using Margules Equation: Perform a reduction of the data for the di-isopropyl ether (1)+1-propanol (2) system at 303.15 K using both the 1-parameter and 2-parameter Margules equations.

نصف العمل
model



di-isopropyl ether
ideal solution



1-propanol

non-ideal

constant T →

هناك
أعطانا قيم
y و x و P

TABLE 11-1 Experimental Pxy data for the di-isopropyl ether (1) + 1-propanol (2) system at 303.15 K.

P (kPa)	x_1	y_1	P (kPa)	x_1	y_1
3.77	0	0	19.51	0.5296	0.8774
5.05	0.0199	0.2671	20.23	0.5902	0.8890
6.15	0.0399	0.4090	20.71	0.6505	0.8974
7.22	0.0601	0.5061	21.35	0.7101	0.9093
8.29	0.0799	0.5783	21.92	0.7685	0.9209
10.60	0.1192	0.6847	22.62	0.8300	0.9372
12.16	0.1694	0.7346	23.20	0.8803	0.9521
14.07	0.2294	0.7822	23.59	0.9179	0.9637
15.62	0.2891	0.8133	23.80	0.9397	0.9709
16.81	0.3495	0.8343	23.99	0.9581	0.9785
17.91	0.4090	0.8524	24.19	0.9804	0.9885
18.77	0.4708	0.8659	24.36	1	1

Based on data from I. Hwang et al., J. Chem. Eng. Data, 52, 2503 (2007).

vapor pressure

هو نفس المبدأ

$$p_2^{vap} = 3.77$$

SOLUTION:

Step 1 Obtain the experimental activity coefficients and the experimental excess molar Gibbs free energy

We can obtain the experimental activity coefficients and the excess molar Gibbs free energy in a manner similar to the Example 11-2 by using the data in Table 11-1 and

$$\gamma_1 = \frac{y_1 P}{x_1 P_1^{\text{sat}}} \rightarrow y_2$$

$$\gamma_2 = \frac{(1 - y_1)P}{(1 - x_1)P_2^{\text{sat}}}$$

$$\frac{G^E}{RT} = x_1 \ln[\gamma_1] + x_2 \ln[\gamma_2]$$

← عني p ، p^* و y_1
و x_1 التي يحد
أحسب الـ 8

* كيف بي أنف انهم symmetrical او
a-symmetrical

يتفرج على أقرب نقطة للصيف للحادة الأوك

$$x_1 = 2.78$$

وَأَمْرًا نَقَطَهُ لِلْوَّاحِدِ

$$x_2 = 3.75$$

*میں mirror image

البالي الأنيب هو
van lar لأنو

a-symmetrical

← إعادة التوجيه إلى الماتروج

TABLE 11-2 Experimental activity coefficient data for the di-isopropyl (1) + 1-propanol (2) system at 303.15 K.

P (Kpa)	x_i	y_i	y_i	T_i	G/KP
3.77	0	0	—	1	0
5.05	0.0199	0.2671	2.782	1.001	0.0213
6.15	0.0399	0.4090	2.587	1.003	0.0408
7.22	0.0601	0.5061	2.499	1.005	0.0597
8.29	0.0799	0.5783	2.464	1.006	0.0776
10.60	0.1192	0.6847	2.498	1.005	0.1135
12.16	0.1694	0.7346	2.165	1.030	0.1554
14.07	0.2294	0.7822	1.970	1.053	0.1953
15.62	0.2891	0.8133	1.804	1.087	0.2299
16.81	0.3495	0.8343	1.648	1.134	0.2564
17.91	0.4090	0.8524	1.533	1.185	0.2751
18.77	0.4708	0.8659	1.417	1.260	0.2864
19.51	0.5296	0.8774	1.327	1.346	0.2896
20.23	0.5902	0.8890	1.251	1.452	0.2850
20.71	0.6505	0.8974	1.173	1.611	0.2705
21.35	0.7101	0.9093	1.123	1.770	0.2479
21.92	0.7685	0.9209	1.078	1.984	0.2163
22.62	0.8300	0.9372	1.049	2.214	0.1748
23.20	0.8803	0.9521	1.030	2.460	0.1338
23.59	0.9179	0.9637	1.017	2.764	0.0989
23.80	0.9397	0.9709	1.009	3.047	0.0756
23.99	0.9581	0.9785	1.006	3.259	0.0552
24.19	0.9804	0.9885	1.001	3.750	0.0269
24.36	1	1	1	—	0

الدكتور هل
السؤال على اكل
علينا least square
model يعني أقل
error هو الأفضل

A reasonable objective function, therefore, looks like

$$\text{error} \rightarrow \text{OBJ} = \frac{1}{22} \sum_{i=1}^{22} \left[\frac{\left(\frac{G^E}{RT} \right)_i^{\text{Model}} - \left(\frac{G^E}{RT} \right)_i^{\text{Expt.}}}{\left(\frac{G^E}{RT} \right)_i^{\text{Expt.}}} \right]^2 \quad (11.93)$$

Here, OBJ will always be positive, and the terms are scaled so that they are the same order of magnitude. Note that the endpoints ($x_1 = 0$ and $x_1 = 1$) have been removed since the denominator of the objective function for both of those points will be zero and, thus, the objective function will become undefined.

If we minimize the objective function (OBJ) to find the best values for both models, we arrive at the following result, presented in Table 11-3.

TABLE 11-3 Model parameters for the di-isopropyl (1) + 1-propanol (2) system at 303.15 K.

Model	A	A_{12}	A_{21}	OBJ
1-parameter Margules	1.165			0.0653
2-parameter Margules		1.041	1.317	0.0065

0065 → error
van tar

تأثير الضغط على γ_i

P Effect on Activity Coefficients

Effect on the activity coefficient

$$\gamma_i(T, P_2, \mathbf{x}) = \gamma_i(T, P_1, \mathbf{x}) \exp \left[\int_{P_1}^{P_2} \frac{\bar{v}_i^{\text{ex}}(T, P, \mathbf{x})}{RT} dP \right]$$

The second approximate equation makes use of the fact that the excess partial molar volume is pressure independent (close to incompressible fluid concept)!

$$\gamma_i(T, P_2, \mathbf{x}) \simeq \gamma_i(T, P_1, \mathbf{x}) \exp \left[\frac{\bar{v}_i^{\text{ex}}(T, \mathbf{x})}{RT} (P_2 - P_1) \right]$$

* في الحالة γ_i^{ex} غير متغيرة مع P
 يعني اذا ما كنا فرق كبير بين P_1 و P_2 يعني نفس تأثير كبير للضغط
 يتكون لا عند الضغط الثاني هي نفس لا عند
 الضغط الأول.

اذا عندى لا على ضغط معين وبقى
 أمكنها على ضغط ثاني يحتاج أعرف
 $\gamma_i^{\text{ex}} = \gamma_i - \gamma_i^{\text{ideal solution}}$
 الفعلية - ideal solution

T Effect on Activity Coefficients

Temperature has a stronger effect on the activity coefficient compared to pressure

$$\gamma_i(T_2, P, \mathbf{x}) = \gamma_i(T_1, P, \mathbf{x}) \exp \left[- \int_{T_1}^{T_2} \frac{\bar{h}_i^{\text{ex}}(T, P, \mathbf{x})}{RT^2} dT \right]$$

For a narrow temperature range, or if the excess partial molar enthalpy is temperature independent,

الحرارة تأثيرها الوعلافة h_i^{ex}

$$\gamma_i(T_2, P, \mathbf{x}) \simeq \gamma_i(T_1, P, \mathbf{x}) \exp \left[\frac{\bar{h}_i^{\text{ex}}(\mathbf{x})}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \right]$$

* الحرارة تأثيرها أكبر بالشيء يكون error أكبر
 لو بدى اعتبر $(h_i = 0)$



CHEMICAL ENGINEERING THERMODYNAMICS II (0905323)

06 -THERMODYNAMICS OF MULTICOMPONENT MIXTURES

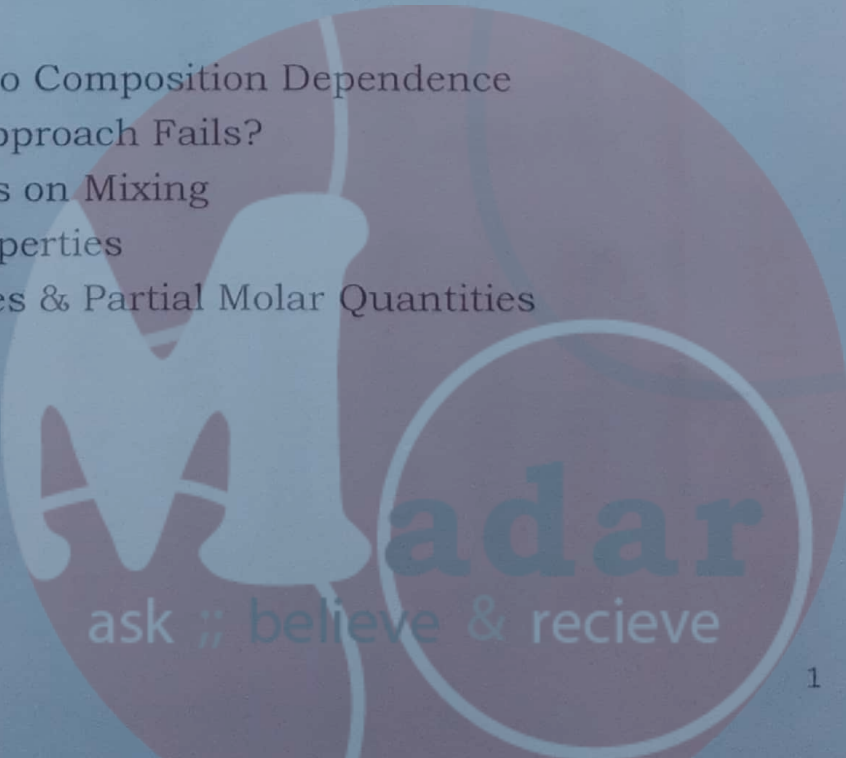
لما راج خلي عن ال
excess prop.

ALI KH. AL-MATAR (aalmatar@ju.edu.jo)

Chemical Engineering Department
University of Jordan'
Amman 11942, Jordan

Outline

- Scope
- Differences Between Pure Component & Mixtures
- Naïve Approach to Composition Dependence
- Why the Naïve Approach Fails?
- Property Changes on Mixing
- Partial Molar Properties
- Mixture Properties & Partial Molar Quantities

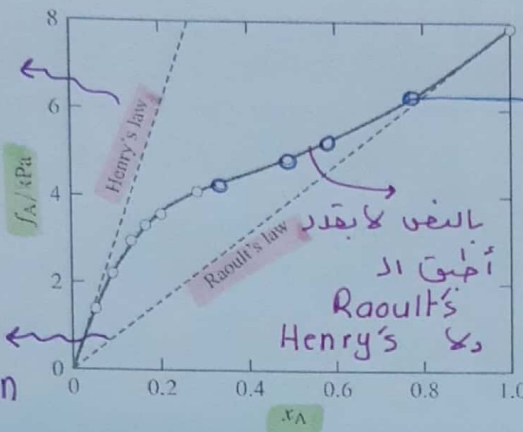


* ال fugacity كيف بتغير مع ال mole fraction بوجوها

mix (Binary mix) 5/3/2018

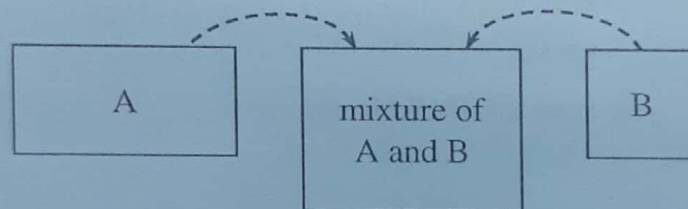
بكون موجود بالتركيز
الخفضي

dilute region



النقطة بشكل ال
fugacity الفعلية كيف
بتغير مع ال x على حرارة
ثابتة وضغط ثابت ، نلاحظ
ان العلاقة صو غير خطية
(curve - non-linear)

بكون موجود بالتركيز العالي
concentrated region



Scope

- This lecture is concerned with the relationship between thermodynamic properties and the temperature, pressure, and composition of a mixture.
- The difference between pure component and mixture description is due to the **added composition dependence**.



Differences Between Pure Component & Mixtures

- For a pure component we can write the thermal EOS as

$$U = U(T, P) \Rightarrow u = u(T, P)$$

$$V = V(T, P) \Rightarrow v = v(T, P)$$

- For a mixture containing C components

$$U = U(T, P, N_1, \dots, N_C) = U(T, P, \mathbf{N})$$

$$u = u(T, P, x_1, \dots, x_{C-1}) = u(T, P, \mathbf{x})$$

$$V = V(T, P, N_1, \dots, N_C) = V(T, P, \mathbf{N})$$

$$v = v(T, P, x_1, \dots, x_{C-1}) = v(T, P, \mathbf{x})$$

- Notice the use of **boldface** notation to indicate a vector of variables (**N** & **x**).



Definitions

- The mole fraction is defined as

$$x_i = \frac{N_i}{N}, \quad i = 1, 2, \dots, C$$

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

- C is the number of components, and subscript i indicates i^{th} component in the mixture.
- We prefer to deal with the number of moles rather than mole fraction.
 - Mathematically, the number of moles of a component can be changed while fixing the number of moles of other components.
 - This is not the case for mole fractions. Changing one mole fraction will change the rest of mole fractions.



ask ; believe & recieve

Naïve Approach to Composition Dependence

■ We want to know the concentration dependence of the mixture.

■ The naïve approach is to postulate that each thermodynamic mixture property is the sum of the analogous properties for the pure component at the same (T, P) weighted with their fractional compositions e.g.

$$u(T, P, x) = \sum_{i=1}^C x_i u_i(T, P)$$

* إذا ما يكون B خفيفة كثر
راج تكون معظم ال interaction
راج يقتر مع A يعني ما راج تقتر
عائها pure لهيت راج تقتر
عائها Henry's law

* إذا عنا A & B وكانت
المادة A مركزة كثير معظم
الوقت راج نشوف A يعني ال
interaction تبعها ما اختلف
بوجودها في ال mix أو عدم
وجودها في ال mix راج تقتر
زي عائها في ال pure state على ال mix
عائها في mix

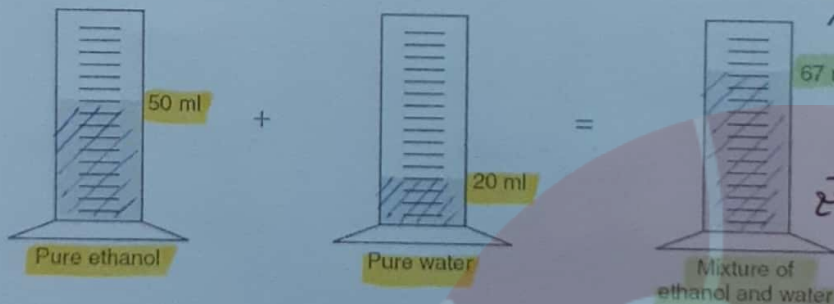


Figure 6.5 Mixing of ethanol and water.

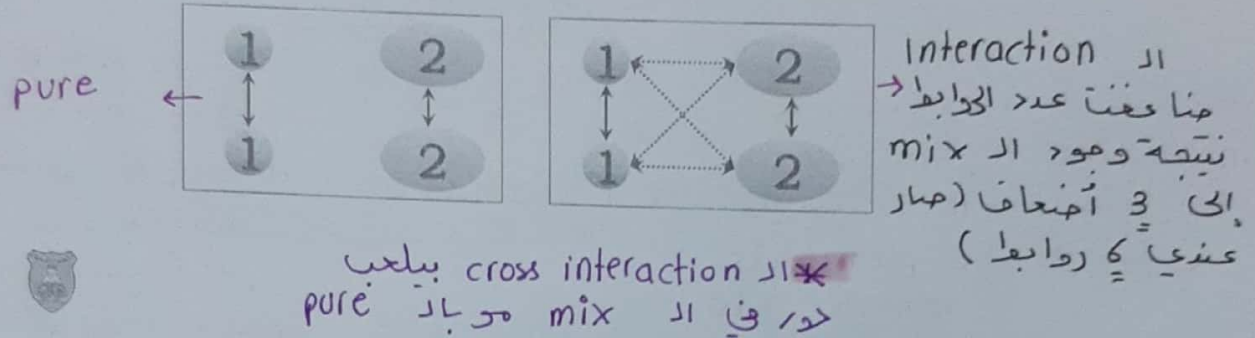
عائنا 50 ml من
ال ethanol مع
20 ml من الماء
التقتر البسي ال حجم
الكي 70 ml لكن الواقع
لو رنا على التقتر راج
يملي 67 ml

ولو طيننا شي ثاني على الكي ممكن
يزيد الحجم الكلي، شو السبب؟

السبب هو ال cross interactions، بالحالة على عنا قل الحجم لأننا عنا
attractive force زيادة، مما يعني عنا 70 ml قاعدين تقترنا أو عنا pure interaction
يعني المادة الأولى مع المادة الثانية، والمادة الثانية كأنها كادتين معظم ال
على الرغم الهم موجودات بنفس ال mix بس بتقترنا كأنهم pure ماني interaction
بين المادة الأولى والثانية، أما الواقع جكي عنا رابط بين المادة (1 و 2) و (1 و 1)
4 (2 و 2) * إذا قل الحجم ← ال طاغية attractive
* إذا زاد الحجم ← ال طاغية repulsive

Why the Naïve Approach Fails?

- Unfortunately, this is not an accurate representation of the mixture properties.
- Mixtures deviate from this naïve description due to the cross term interactions not accounted for by this approach.



سوف يتغير prop معينة نتيجة أي عملية mix من مواد معينة

Property Changes on Mixing

- Evidently, there is a property change on mixing. Property changes on mixing are defined as

$$\left(\begin{array}{c} \text{Property change} \\ \text{on mixing} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{c} \text{Actual mixture} \\ \text{property} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{c} \text{Naïve approach} \\ \text{value} \end{array} \right)$$

$$\Delta h_{mix} = h(T, P, x) - \sum_{i=1}^C x_i h_i(T, P)$$

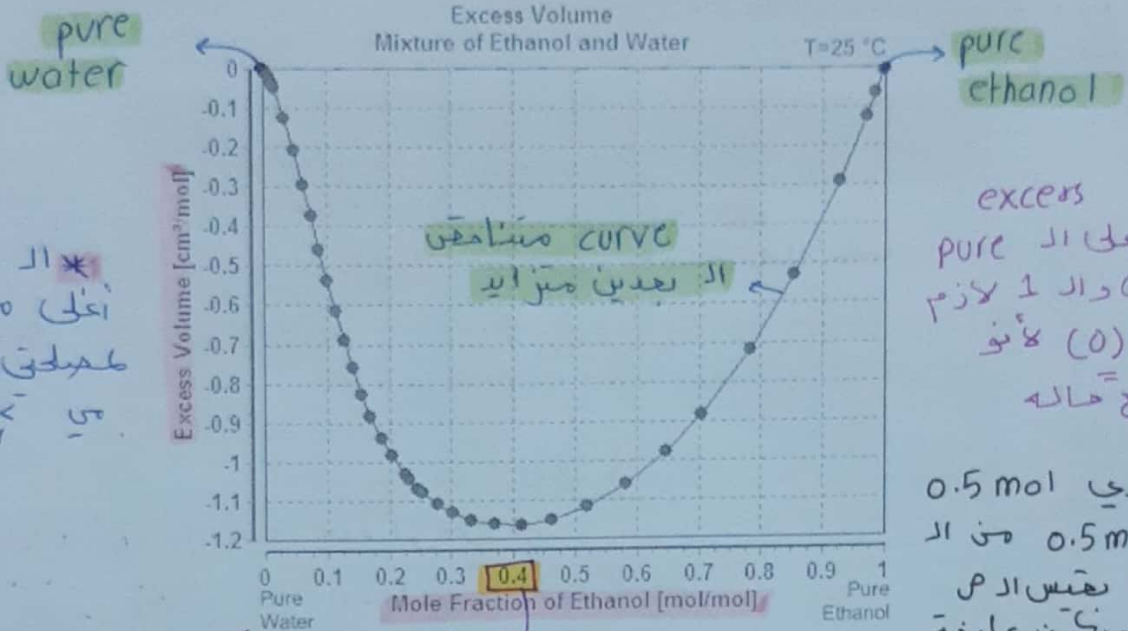
$$\Delta v_{mix} = v(T, P, x) - \sum_{i=1}^C x_i v_i(T, P)$$

70 - 67 = -3 ml

✳️ معلومة على الكاش ما الها لازمة > 0

إذا عندي عندي مبدئي أصفه بجم اي على ال acid ولا ال acid على اي ١٠
 إذا عندي كمية معينة من عندي وهي الكتلة ستكون محفوظه أما الحجم غير محفوظ ، نلاحظ ال
 acid على اي (مسألة safety) لأننا راح يغير عن ارتفاع الحرارة بهاي الحالة
 ال يكون سالبه التفاعل يكون exothermic لو برد يكون endothermic ، ال
 acid (مرواد ال الهامالية لو نزلت نقطة منها على اي هاي النقطة تنزل لكت وبعي
 5 mixing سالتاي راح يتوزع الحرارة جوا اله وماراح يفرحش ، لو نزلت من على ال acid
 راح يكون على السطح وبعي mixing وراح تطلع حرارة راح تبخر جزء من اله بشكل غير متوقع
 وتعمل اضغاط في السطح يعني ممكن يفرحش acid للهيك من آسن .

Data taken from Dortmund Data Bank



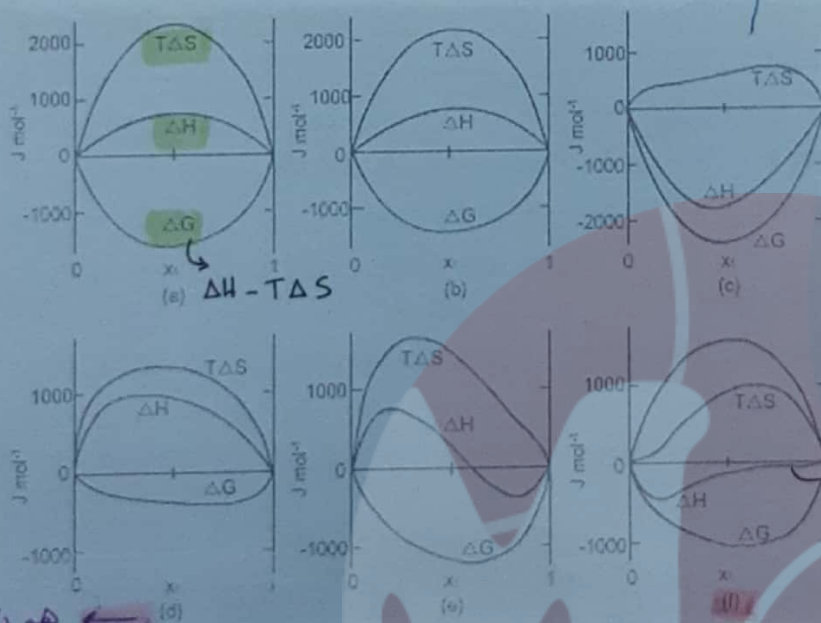
* ال ethanol
أعلى من اكي لهيث
طريقتي أفقف بلا
بي

* على ال excess
prop على ال pure
عند ال 0 وال 1 لازم
يكونوا (0) لأنو
pure مع حاله

← عند ال 0.4 يكون عندي
max deviation From naive
pure لأنها أبعد مايفكن عن ال

لو عندي 0.5 mol
مي ر 0.5 mol من ال
ethanol بعتس ادم
لد mix ديتون عارفة
ص للي ر لد ethanol على
داحد حال ديتون ٧ ديتون ٨٧

هون ΔH ثلث أكثر لهيث ΔG حلت أكثر



* على ال 0 وال 1
 ΔH & ΔG &
 $T\Delta S$
يكون 0

* ΔG ← بتلاص
انها بكل الرسعات
(min)

قربت
من الصفر

ΔH

exo

endo

هون ΔH و $T\Delta S$ صارو
قواب لهيث ΔG راح
تكون قوية للصفر

athermic
يعني ما بي حرارة ال
mix بتقربا ال energy
بتقربا لي بشت فيها

* $T\Delta S$ ← داعيا موجبة
لأنو ΔS داعيا بتزيد بأي
process و تلهيث ما أحكم
6 على ال ΔG بكم من
ال ΔH

* لو بدى أوجد mix density

specific → خاصة
mix كاملة لا

$$\frac{1}{\rho} = \frac{x_1}{\rho_1} + \frac{x_2}{\rho_2} + \dots$$

5/3/20

mix تأثير مادة موجودة بال

على خاصة لا mix

$$V = x_1 V_1 + x_2 V_2 + \dots$$

→ $\sum x_i V_i$ → Naive approach

Partial Molar Properties

هل يتغير نفع
قيم القياسات
تبعاً .

Define any partial molar property as

$$\bar{\theta}_i = \bar{\theta}_i(T, P, x) = \left. \frac{\partial(N\theta)}{\partial N_i} \right|_{T, P, N_{j \neq i}}$$

total mol ← specific
total prop

(i) مولات المادة (i)
هو ال mix
يعني يشوف تأثير
المادة هاي على
الخاصة اللي بدى
ياها .

This leads to defining mixture properties in terms of partial molar quantities as

حرارة و صنف
و عدد مولات
المواد الثانية
constant

$$\theta = \sum_{i=1}^C x_i \bar{\theta}_i(T, P, x)$$

* ليس بدى استق بالنسبة لعدد المولات .

ما يتغير استق بالنسبة لا mole fraction
بتغير لملك يستق بالنسبة لعدد المولات ، لأن ال
mole fraction ما يتغير أثبتة لمادة بكون ما غير لمادة
ثانية .

Mixture Properties & Partial Molar Quantities

- The mixture property expression is similar in form to the naïve approach form.
- The major difference is that the partial molar quantities are mixture properties that needs to be known/obtained, while the naïve approach is based solely on pure component properties.
- The partial molar property is generally not equal to the pure component molar property

$$\theta_i(T, P) \neq \bar{\theta}_i(T, P, x)$$

pure (specific)

partial molar

ما يكونوا متساويين
على نفس الحرارة والصنف

$$\theta_i = \bar{\theta}_i$$

$$x=1$$

يكون الفرق بينهم اكبر ما يلقى
عند $x=0$ (infinite dilution)

Notation for Partial Molar Quantities

Partial molar internal energy	$\bar{u}_i$	$\left(\frac{\partial(Nu)}{\partial N_i} \right)_{T,P,N_{j \neq i}}$	$u = \sum_{i=1}^C x_i \bar{u}_i$
Partial molar volume	$\bar{v}_i$	$\left(\frac{\partial(Nv)}{\partial N_i} \right)_{T,P,N_{j \neq i}}$	$v = \sum_{i=1}^C x_i \bar{v}_i$
Partial molar enthalpy	$\bar{h}_i$	$\left(\frac{\partial(Nh)}{\partial N_i} \right)_{T,P,N_{j \neq i}}$	$h = \sum_{i=1}^C x_i \bar{h}_i$
Partial molar entropy	$\bar{s}_i$	$\left(\frac{\partial(Ns)}{\partial N_i} \right)_{T,P,N_{j \neq i}}$	$s = \sum_{i=1}^C x_i \bar{s}_i$
Partial molar Gibbs energy	$\bar{g}_i$	$\left(\frac{\partial(Ng)}{\partial N_i} \right)_{T,P,N_{j \neq i}}$	$g = \sum_{i=1}^C x_i \bar{g}_i$
Partial molar Helmholtz energy	$\bar{a}_i$	$\left(\frac{\partial(Na)}{\partial N_i} \right)_{T,P,N_{j \neq i}}$	$a = \sum_{i=1}^C x_i \bar{a}_i$

Property Changes on Mixing

We can make use of the definition of partial molar properties to obtain an expression for the "property changes on mixing"

$$\left(\begin{array}{c} \text{Property Change} \\ \text{on mixing} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{c} \text{Actual Mixture} \\ \text{Property} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{c} \text{Mixture Property} \\ \text{via the naive approach} \end{array} \right)$$

$$\Delta \theta_{\text{mix}}(T, P, N_1, \dots, N_C) = \theta(T, P, N_1, \dots, N_C) - \sum_{i=1}^C N_i \theta_i(T, P)$$

The mixture property is obtainable from the partial molar property as

$$\theta = \sum_{i=1}^C x_i \bar{\theta}_i(T, P, N)$$

adar

ask ; believe & recieve

Enthalpy & Volume Changes on Mixing

Volume change on mixing

$$\Delta V_{\text{mix}}(T, P, N) = V(T, P, N) - \sum_{i=1}^C N_i v_i(T, P)$$

$$= \sum_{i=1}^C N_i [\bar{v}_i(T, P, N) - v_i(T, P)]$$

$\Delta V = 0$ لو
 ↓
 ما عدي
 cross interaction
 ↓
 $(\bar{v} - v)$

Enthalpy change on mixing

$$\Delta H_{\text{mix}}(T, P, N) = H(T, P, N) - \sum_{i=1}^C N_i h_i(T, P)$$

$$= \sum_{i=1}^C N_i [\bar{h}_i(T, P, N) - h_i(T, P)]$$

يكون صفر لكل
 اكواد يعني لو
 Binary sys
 0 للمادة الاولى
 و 0 للمادة الثانية
 ونفس الاشئ لباقي المكونات .



Other Properties

Similar expressions can be obtained for other properties. The equivalent of pure component properties are obtained by using partial molar properties in a mixture

Consider the Helmholtz free energy

Pure Component

Mixture

$$a = u - Ts$$

$$\frac{\partial}{\partial N_i} (Na) \Big|_{T, P, N_{j \neq i}} = \frac{\partial}{\partial N_i} (Nu) \Big|_{T, P, N_{j \neq i}} - T \frac{\partial}{\partial N_i} (Ns) \Big|_{T, P, N_{j \neq i}}$$

$$\bar{a}_i = \bar{u}_i - T \bar{s}_i$$



adardar
 ask ; believe & recieve

- Consider the partial molar heat capacity at a constant pressure for a mixture

$$\begin{aligned}\bar{c}_{P,i} &= \frac{\partial}{\partial N_i} (Nc_P) \Big|_{T,P,N_{j \neq i}} = \frac{\partial}{\partial N_i} \Big|_{T,P,N_{j \neq i}} \frac{\partial}{\partial T} (Nh) \Big|_{P,N_i} \\ &= \frac{\partial}{\partial T} \Big|_{P,N_j} \frac{\partial (Nh)}{\partial N_i} \Big|_{T,P,N_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial \bar{h}_i}{\partial T} \right) \Big|_{P,N_i}\end{aligned}$$

- Shows that the partial molar heat capacity for a mixture is defined in a manner similar to that for a pure component.



For each relationship among the thermodynamic variables in a pure fluid, there exists an identical relationship for the partial molar thermodynamic properties in a mixture!

Ex. The enthalpy of a binary liquid system of species (1) & (2) at fixed T and P is represented by the eqn.:

$$H = 400x_1 + 600x_2 + 500x_1x_2 \quad H \text{ in KJ/Kg.}$$

a. Find an expression for $\bar{H}_1$ and $\bar{H}_2$ as a function of mole fraction x_1, x_2

10. Determine the values $\bar{H}_1^\infty, \bar{H}_2^\infty$
 c. Determine the values H_1, H_2

$$\bar{H}_1^\infty \text{ at } x_1 = 0, x_2 = 1$$

$$H_1 \text{ at } x_1 = 1, x_2 = 0$$

$$\bar{H}_2^\infty \text{ at } x_2 = 0, x_1 = 1$$

$$H_2 \text{ at } x_2 = 1, x_1 = 0$$

↓
infinite dilution

↓
specific

Soln.

اول + ثانيا مكان

كل X بحول

عدد مولات

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

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

$\bar{H}_1$ لايدي

بشتق بالنسبة

n_1

$\bar{H}_2$ لايدي

بشتق بالنسبة

n_2

$$H = 400x_1 + 600x_2 + 500x_1x_2$$

$$H = 400 \frac{n_1}{n_1 + n_2} + 600 \frac{n_2}{n_1 + n_2} + 500 \frac{n_1}{n_1 + n_2} \cdot \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

$$n_1 H = 400n_1 + 600n_2 + 500 \frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}$$

$$n_1 H = 400n_1 + 600n_2 + 500 \frac{n_1 n_2}{(n_1 + n_2)}$$

$$\bar{H}_1 = \left[\frac{\partial n_1 H}{\partial n_1} \right]_{T, P, n_2}$$

$$\bar{H}_1 = 400 + 500 n_2 \left[\frac{(n_1 + n_2)(1) - n_1}{(n_1 + n_2)^2} \right]$$

$$\bar{H}_1 = 400 + 500 n_2 \left[\frac{n_2}{(n_1 + n_2)^2} \right]$$

$$\bar{H}_1 = 400 + 500 \frac{n_2}{n_1}$$

$$\bar{H}_1 = 400 + 500 x_2$$

#

adar

ask ; believe & recieve

$$\Delta h = \sum X_i (\bar{h}_i - h_i)$$

$$= 0.5 (525 - 400) - 0.5 (725 - 600) = 125 \text{ kJ/kg}$$

لعموميت بالمادلة لي خلعت
بفرع $\bar{h}_1$ و $\bar{h}_2$

$$X_1 = 0$$

$$\Delta h = 500 \text{ kJ/kg}$$

$$X_2 = 0$$

$$\Delta h = 500 \text{ kJ/kg}$$

$$\bar{h}_2 = \left[\frac{\partial n_T H}{\partial n_2} \right]_{T, P, n_1} = 600 + 500 n_1 \left[\frac{(n_1 + n_2)(1) - n_2(1)}{(n_1 + n_2)^2} \right]$$

$$\bar{h}_2 = 600 + 500 n_1 \left[\frac{n_1}{n_T^2} \right]$$

$$\bar{h}_2 = 600 + 500 \frac{n_1^2}{n_T^2}$$

$$\bar{h}_2 = 600 + 500 X_1^2$$

$$b. \bar{h}_1^\infty = \lim_{X_1 \rightarrow 0} \bar{h}_1 = \lim_{X_1 \rightarrow 0} 400 + 500 X_2^2 = 400 + 500 = 900 \text{ kJ/kg}$$

$$\bar{h}_2^\infty = \lim_{X_2 \rightarrow 0} \bar{h}_2 = \lim_{X_2 \rightarrow 0} 600 + 500 X_1^2 = 600 + 500 = 1100 \text{ kJ/kg}$$

$$c. \bar{h}_1 = \lim_{X_1 \rightarrow 1} \bar{h}_1 = \lim_{X_1 \rightarrow 1} 400 + 500 X_2^2 = 400 \text{ kJ/kg}$$

$$\bar{h}_2 = \lim_{X_2 \rightarrow 1} \bar{h}_2 = \lim_{X_2 \rightarrow 1} 600 + 500 X_1^2 = 600 \text{ kJ/kg}$$

H.W: The molar volume (cm^3/mol) for a binary liquid mixture at a constant T & P is given by; $V = 90 X_1 + 50 X_2 + X_1 X_2 (6 X_1 + 9 X_2)$

a. Find an expression for $\bar{V}_1$ and $\bar{V}_2$ as a function of mole fraction.

b. Find the values of $\bar{V}_1$ and $\bar{V}_2$ for pure components.

c. Find the values of $\bar{V}_1^\infty$, $\bar{V}_2^\infty$.

ANS;

$$a. \bar{V}_1 = 90 - 24 X_1 + 21 X_1^2 - 6 X_1^3$$

$$\bar{V}_2 = 50 + 12 X_1^2 - 6 X_1^3$$

$$b. \bar{V}_1 = 90 \text{ cm}^3/\text{mol}, \quad \bar{V}_2 = 50 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$c. \bar{V}_1^\infty = 99 \text{ cm}^3/\text{mol}, \quad \bar{V}_2^\infty = 56 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

adar

ask ; believe & recieve



CHEMICAL ENGINEERING THERMODYNAMICS II (0905322)

10 - Notation for Chemical Reactions

ALI KH. AL-MATAR (aalmatar@ju.edu.jo)

Chemical Engineering Department
University of Jordan
Amman 11942, Jordan

Outline

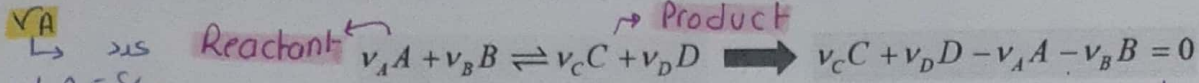
- NOTATION FOR CHEMICAL REACTIONS
- SIMULTANEOUS CHEMICAL REACTIONS
- CHEMICAL REACTIONS and INDEPENDENCE →
- MOLAR EXTENT OF REACTION
- Mole Fractions from Extent of Reaction
- EXTENT OF REACTION FOR MULTIPLE REACTIONS
- RATE OF REACTION IN BALANCE EQUATIONS

إذا عني
أكثر من تفاعل
هل هم independent
ولا dependent

ask ; believe & recieve

NOTATION FOR CHEMICAL REACTIONS

General equation for a single chemical reaction,



Generalized mathematical notation,

$\sum \nu_J J = 0$

عدد الكواحد في داخله
 في التفاعل (عنا هون 4)

where ν is stoichiometric number,

- Positive for products,
- Negative for reactants.
- Zero for inert species

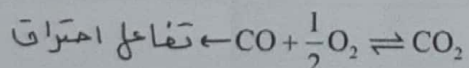
لأنو ال inert ما راج
 يدخل في التفاعل له 0

$\sum \nu_J J = 0$

مع الأخذ بالإشارات
 بعين الاعتبار.

طريقة
 ثانية لكتابة المعادلة التي
 أنقل ال Reactant باتجاه
 ال product.

EXAMPLE



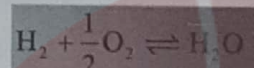
$\text{CO}_2 - \text{CO} - \frac{1}{2} \text{O}_2 = 0$

$\nu_1 = \nu_{\text{CO}} = -1$
 $\nu_2 = \nu_{\text{O}_2} = -\frac{1}{2}$
 $\nu_3 = \nu_{\text{CO}_2} = 1$

سالب لأنهم متفاعلات
 موجب لأنها ناتج

$\nu_J = \begin{bmatrix} -1 & -\frac{1}{2} & 1 \end{bmatrix}$

vector



$\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2 - \frac{1}{2} \text{O}_2 = 0$

$\nu_1 = \nu_{\text{H}_2} = -1$
 $\nu_2 = \nu_{\text{O}_2} = -\frac{1}{2}$
 $\nu_3 = \nu_{\text{H}_2\text{O}} = 1$

$\nu_J = \begin{bmatrix} -1 & -\frac{1}{2} & 1 \end{bmatrix}$

* أول خطوة بنقل
 المتفاعلات عند
 النواتج بعدين يوجد ال
 ✓
 * هذا لكي ما يكون
 single reaction

SIMULTANEOUS CHEMICAL REACTIONS

- A general notation for R simultaneous reactions. The index for reactions is i and for components is j .

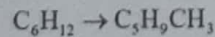
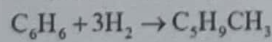
إذا كان عددي أكثر من
معادلة بفعلهم على شكل
مصفوفة على معادلة بسطر.

$$\sum_j \nu_{ij} J_j = 0, \quad i = 1, 2, \dots, R$$

EXAMPLE

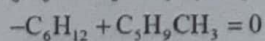
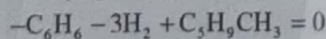
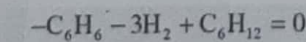
- Determine the number of independent reactions for the hydro-isomerization of benzene.

Benzene $\xleftarrow{\text{C}_6\text{H}_6 + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}}$ cyclohexane



بعد 3 تفاعلات في مادة كيميائية
مختلفة عددي وبهم المصفوفة

أول خطوة بحول
التفاعلات
 $\sum \nu_d = 0$



C_6H_6	H_2	C_6H_{12}	$\text{C}_5\text{H}_9\text{CH}_3$	
-1	-3	1	0	Rxn 1
-1	-3	0	1	Rxn 2
0	0	-1	1	Rxn 3

Reaction matrix

لمسك معادلة
معادلة وبسوف
إذا المادة موجودة
بخط الـ 1 إذا هو
موجودة بخط 0
وهذا لكل التفاعلات

ask : believe & receive
هذه المعادلات ما بقدر
أعلم لأنهم
dependent

أنا بعني عشان أهل تكون المعادلة independent

CHEMICAL REACTIONS and INDEPENDENCE

- Independent chemical reactions is a term used to designate the smallest collection of reactions that, on forming various linear combinations, includes all possible chemical reactions among the species present.
- No reaction in the set can itself be a linear combination of the others.
- Matrix methods are used to obtain the minimum set of reactions.
- The **rank** of the matrix is very important term!

له عشان يفر
 اذا المادة
 dependent
 independent

gauss elimination LLE^*

$$\begin{array}{c}
 \left\{ \begin{array}{l} \text{Row 1} \\ \text{Row 2} \\ \text{Row 3} \end{array} \right. \\
 \left\{ \begin{array}{l} \text{Row 1} \\ \text{Row 2} \\ \text{Row 3} \end{array} \right.
 \end{array}$$

Since the third row is zeros and further reduction does not yield any rows with zeros, the **rank** of this matrix is two, and only two reactions are independent.

Reaction

ask ^{matrix} believe & recieve

Use Matlab's rank function to find the rank of this matrix

```
nui = [-1 -3 1 0; -1 -3 0 1; 0 0 -1 1];
indeprxns = rank(nui);
whichrxn = rref(nui);
```

```
nui =
-1 -3 1 0
-1 -3 0 1
0 0 -1 1

whichrxn =
1 3 0 -1
0 0 1 -1
0 0 0 0
```

```
indeprxns =
```

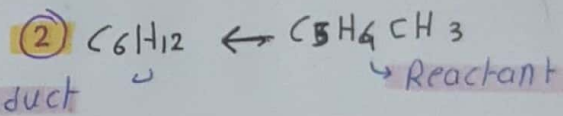
← راجح يحكي عندي معادلتين

ال ٧ لكل معادلة

→ هاد لو يعني نعرف شو التفاعل لي بيدي أسفله

↓ تلاحظ همار شو اختلاف عن matrix الأصلية

* المعادلات همارت :-



MOLAR EXTENT OF REACTION

- Define n_j to represent the number of moles of species j in the system at any time t , and $n_{j,0}$ to represent the initial numbers of moles of species j .
- Define the **molar extent of reaction (ξ)** or **reaction coordinate** as:

← يعني أدش
 ماعد بعيني التفاعل

$$\xi = \frac{n_j - n_{j,0}}{\nu_j}$$

- The extent of reaction relates the moles at any time to the initial number of moles, and the stoichiometric coefficient.
- Set to zero for the initial state of the system prior to reaction.
- The important characteristic of ξ is that it has the same value for each molecular species involved in a reaction.
- We can calculate all other mole numbers in a system given ξ and initial mole numbers.
- The molar extent of reaction is not a fractional conversion variable. **Its value is not restricted to be between 0 and 1.**

* يعني $\xi = \frac{3}{\text{reactant}} = \frac{3}{\text{product}}$

← قبل ما التفاعل

بيدأ يعني عند $t = 0$

← $\xi = 0$

← يعني لا يح تبدأ من ال 0
 وممكن يكون الماهية اقل من 0

* في اي شي اسموال conversion بين ال (0 و 1)
 اما ال ع موشورم يكون بينهم

عدد المولات الابتدائي لي مختلف من مادة لتانية لهيك لنفس التفاعل عنا conversion مختلفا لكل مادة اما ال ع نفس القيمة لكل المواد

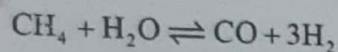
Mole Fractions from Extent of Reaction

■ Use definition of mole fractions and extent of reaction to obtain:

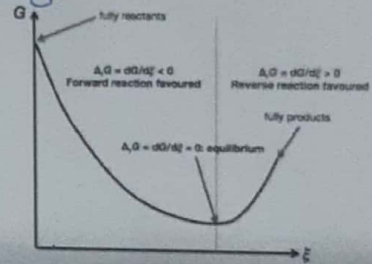
$$y_j = \frac{n_j}{n} = \frac{n_{j,0} + v_j \xi}{\sum_j n_{j,0} + \sum_j v_j \xi} = \frac{n_{j,0} + v_j \xi}{n_0 + v \xi}$$

المركبة $v \rightarrow$
 n مجموع عدد المركبات
 $n_{j,0}$ عدد المركبات
 v_j المركبة
 v المركبة
 ξ initially

* For a system in which the following reaction occurs:



assume there are present initially 2 mol CH_4 , 1 mol H_2O , 1 mol CO , and 4 mol H_2 . Determine expressions for the mole fractions as a function of ξ .



$\therefore \text{isgleo}^*$

التفاعل الحي موزع من أسلحة التفاعلات في الهندسة الكيميائية، تنتج هيدروجين من هيدروكربون ومواد أخرى steam reforming يعني أن يقدر من أي ومواد هيدروكربون أو ملح هيدروجين أو استخدامات متقدمة خاصة في مصافي البترول.

For a system in which the following reaction occurs: $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3\text{H}_2$, assume there are present initially 2 mol CH_4 , 1 mol H_2O , 1 mol CO , and 4 mol H_2 . Determine expressions for the mole fractions as a function of ξ .

$$\boxed{v} = \sum_j v_j = -1 - 1 + 1 + 3 = 2$$

$$\boxed{n_0} = \sum_j n_{j,0} = 2 + 1 + 1 + 4 = 8$$

$$y_j = \frac{n_j}{n} = \frac{n_{j,0} + v_j \xi}{\sum_j n_{j,0} + \sum_j v_j \xi} = \frac{n_{j,0} + v_j \xi}{n_0 + v \xi}$$

$$y_{\text{CH}_4} = \frac{2 - \xi}{8 + 2\xi}$$

$$y_{co} = \frac{1 + \xi}{8 + 2\xi}$$

$$y_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1-\xi}{8+2\xi}$$

$$y_{H_2} = \frac{4 + 3\xi}{8 + 2\xi}$$

← احتمال ثابت لكل الحوادث

لأنه يغفل عنه الحركات

۷۵

ملاحظات هنا أكثر من تفاعل
بعضها تفاعل عنا

EXTENT OF REACTION FOR MULTIPLE REACTIONS

- For R independent reactions occurring simultaneously, define an extent of reaction for each reaction

$$n_j = n_{j,0} + \sum_{i=1}^R \nu_{ij} \xi_i$$

لو عا 2 reaction

$$n_j = n_{j,0} + \nu_{1j} \xi_1 + \nu_{2j} \xi_2$$

- Sum over all species

$$n = \sum_j \left(n_{j,0} + \sum_{i=1}^R \nu_{ij} \xi_i \right) = n_0 + \sum_j \sum_{i=1}^R \nu_{ij} \xi_i$$

مجموع عدد مولات
الحواد

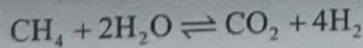
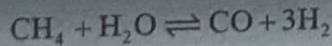
$$y_j = \frac{n_{j,0} + \sum_{i=1}^R \nu_{ij} \xi_i}{n_0 + \sum_j \sum_{i=1}^R \nu_{ij} \xi_i} = \frac{n_{j,0} + \sum_{i=1}^R \nu_{ij} \xi_i}{n_0 + \sum_i \nu_i \xi_i}$$

mole fraction

لـ 1
reaction
الأول

لـ 2
reaction
الثاني

* For a system in which the following reaction occurs



If there are present initially 2 mol CH_4 , and 3 mol H_2O . Determine expressions for the mole fractions as a function of ξ_1 and ξ_2 .

	j					
i	CH_4	H_2O	CO	CO_2	H_2	ν_i
1	-1	-1	1	0	3	2
2	-1	-2	0	1	4	2

اول اتي بسوف
كم مادة كيميائية
عندنا وبكيتهم

حسبنا
بشكل
تفاعل

$$y_j = \frac{n_{j,0} + \sum_{i=1}^R \nu_{ij} \xi_i}{n_0 + \sum_i \nu_i \xi_i}$$

$$y_{\text{CH}_4} = \frac{2 - \xi_1 - \xi_2}{5 + 2\xi_1 + 2\xi_2}$$

$$y_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{3 - \xi_1 - 2\xi_2}{5 + 2\xi_1 + 2\xi_2}$$

$$y_{\text{CO}} = \frac{\xi_1}{5 + 2\xi_1 + 2\xi_2}$$

$$y_{\text{H}_2} = \frac{3\xi_1 + 4\xi_2}{5 + 2\xi_1 + 2\xi_2}$$

$$y_{\text{CO}_2} = \frac{\xi_2}{5 + 2\xi_1 + 2\xi_2}$$

ask ; believe & recieve

RATE OF REACTION IN BALANCE EQUATIONS

- The instantaneous rate of change of the number of moles of species j due to chemical reaction only is given in terms of exten of reaction as:

$$\left(\frac{\partial n_j}{\partial t} \right)_{\text{rxn}} = \sum_{i=1}^R \nu_{ij} \xi_i$$

- Divide the molar extent of reaction by the system volume to obtain the molar extent of reaction per unit volume $\hat{\xi}$.
- This will yield the rate of reaction per unit volume term most frequently used in chemical engineering.

$$\begin{aligned} \left(\frac{dn_j}{dt} \right)_{\text{rxn}} &= \sum_{i=1}^R \nu_{ij} \frac{d(V \hat{\xi}_i)}{dt} = \frac{dV}{dt} \sum_{i=1}^R \nu_{ij} \hat{\xi}_i + V \sum_{i=1}^R \nu_{ij} \frac{d\hat{\xi}_i}{dt} \\ &= \frac{dV}{dt} \sum_{i=1}^R \nu_{ij} \hat{\xi}_i + V \sum_{i=1}^R \nu_{ij} r_i \end{aligned}$$



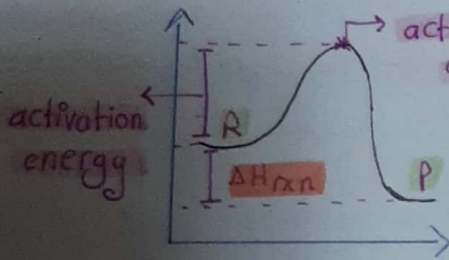


* لو أننا عند P راح بنزل الـ curve ويوصل للاتزان
وبوقف ما راح يكمل لـ R لأن عندي حاجز بقدرتي
أقصى إلا بهاد الاتجاه في حاجز حتمي الجاهز للاتزان
لهيك في ناحية واقع أنا ما بوصول للاتزان عشان بوصول
لمرحلة يبطل عندي تغيرات بدني استنى ∞ time
وهاد الكي مو علي لهيك احنا بنحاول نكون جواب للاتزان لو جهلنا
90% او 95% مينع لأنو
هاد هو الاي العلي مو ار
ideal

CHEMICAL ENGINEERING THERMODYNAMICS II (0905322)

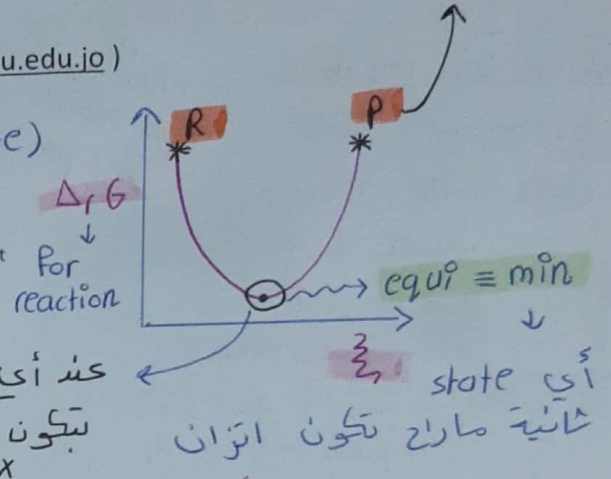
11-Equilibrium and Chemical Reactions

ALI KH: AL-MATAR (aalmatar@ju.edu.jo)



هاد الكي مانع على
الـ extent of
reaction
بي بنشغل فيها بشكل
عام

Chemical Engineering Department
University of Jordan
Amman 11942, Jordan



انقباع عند كيف معني
لفعل حسابات للاتزان

* منش تفاعل بغير كيميائي (التفاعلات
بدها وقت)

Outline

- Spontaneous Chemical Reactions
- Exergonic and Endergonic Reactions
- Ideal Gas Equilibrium
- Reaction Quotient
- Equilibrium Constant
- Activity: Different Views Same Quantity
- The Relation Between Equilibrium Constants
- What Affects the Equilibrium Constant?
- Effect of Temperature: van't Hoff's Equation

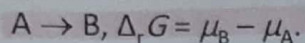


Spontaneous Chemical Reactions

The Gibbs energy minimum

Reaction Gibbs energy, the slope of the graph of the Gibbs energy plotted against the extent of reaction: $\Delta_r G = (\partial G / \partial \xi)_{p,T}$

Relation of $\Delta_r G$ to the chemical potentials of the species in the reaction



chemical potential for product

chemical potential for reactant

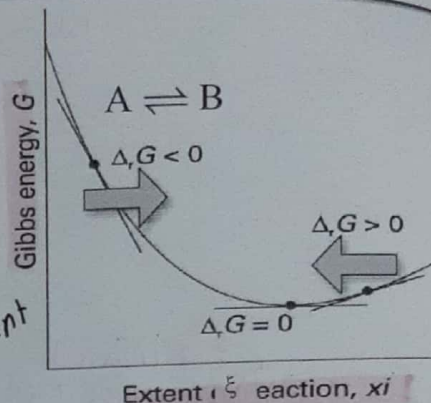


Fig. 7.1 As the reaction advances (represented by motion from left to right along the horizontal axis) the slope of the Gibbs energy changes. Equilibrium corresponds to zero slope, at the foot of the valley.

Gibbs energy minimization

له هاد الكي له منته ما يكون عندي
complex network reaction (أحسن من الـ equi constant)

Exergonic and Endergonic Reactions

Reaction is at equilibrium when, $\Delta_r G = 0$.

1 Exergonic reaction

- $\Delta_r G < 0$, (سالبة)
- Forward reaction is spontaneous.
- Can be used to drive another process.

إذا التفاعل
spont.

2 Endergonic reaction

- $\Delta_r G > 0$.
- Reverse reaction is spontaneous.

أشغل منه شيء
شافي بطاريان
التفون باتجاه
التشغيل بتكون
exergonic

* Subject to the assumption of constant temperature and pressure

* closed system:

$$\Delta U = Q - W$$

$$\Delta S = \frac{Q}{T} \rightarrow Q = \Delta S T$$

$$\Delta U = T \Delta S - W$$

$$\Delta U = T \Delta S - P \Delta V$$

$$\Delta U + P \Delta V = \Delta H = T \Delta S \rightarrow \Delta H - T \Delta S = 0 \Rightarrow \Delta G = 0$$

التفاعل لي حار
جوا البطارية راح
يشغل التلفون مثلا
وزي محرك السيارة

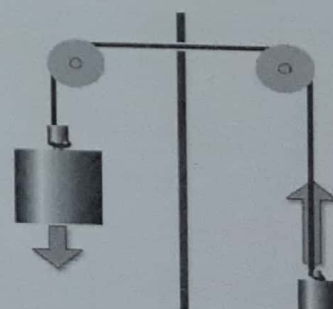


Fig. 7.2 If two weights are coupled as shown here, then the heavier weight will move the lighter weight in its non-spontaneous direction: overall, the process is still spontaneous. The weights are the analogues of two chemical reactions: a reaction with a large negative ΔG can force another reaction with a less ΔG to run in its non-spontaneous direction.

الـ min work
لياد الـ ΔG

ask & recieve

$$\Delta G = 0$$

Ideal Gas Equilibrium

For an ideal gas

Reference

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln \frac{P}{P^\circ} = \mu^\circ + RT \ln p$$

The Gibbs energy of the reaction becomes

$$\Delta_r G = \mu_B - \mu_A = (\mu_B^\circ + RT \ln p_B) - (\mu_A^\circ + RT \ln p_A)$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln \frac{p_B}{p_A} = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$$

Quotient

At equilibrium $\Delta_r G = 0$, from which

$$RT \ln K = RT \ln \left(\frac{p_B}{p_A} \right)_{\text{Equilibrium}} = -\Delta_r G^\circ$$

equilibrium constant

K is the equilibrium constant

Reaction Quotient

Reaction quotient,

حزب

$$Q = \prod_j a_j^{\nu_j}$$

Derive

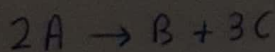
a(activity)

= activity * mole fraction
coefficient

General expression for $\Delta_r G$ at an arbitrary stage of the reaction,

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$$

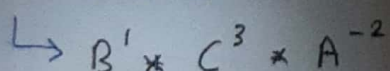
Thermodynamic equilibrium constant, an equilibrium constant K expressed in terms of activities (or fugacities)



$$K = \frac{[C]^3 [B]}{[A]^2}$$



$$K = [C]^3 [B] [A]^{-2}$$



كل شيء
على أسسهم
بعض وارفعهم
(r)



Equilibrium Constant

Standard reaction Gibbs energy

$$\Delta_r G = \sum_{\text{Products}} \nu \Delta_f G^\circ - \sum_{\text{Reactants}} \nu \Delta_f G^\circ = \sum_J \nu_J (\Delta_f G^\circ)_J$$

Equilibrium constant, K , in terms of $\Delta_r G^\circ$,

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$$

$$\rightarrow K = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right)$$

في الـ Reaction
الـ energy
تتعلق عليها هي الـ
 ΔG

Activity: Different Views Same Quantity

Remember that activity can be defined in many forms:

Mole fractions

mole fraction $\rightarrow$ gamma $\rightarrow$
 $a_J = x_J \gamma_J$

Molality (common for electrolytes)

لـ نحسب على كتلة
solution الـ

$$a_J = \frac{b_J}{b^\circ} \gamma_J = b_J \gamma_J$$

$$b^\circ = 1 \text{ mol/kg}$$

Partial pressures

ومثل هذه
في الـ

electrolytes

الغازات

$$a_J = \frac{P_J}{P^\circ} \gamma_J = P_J \gamma_J$$

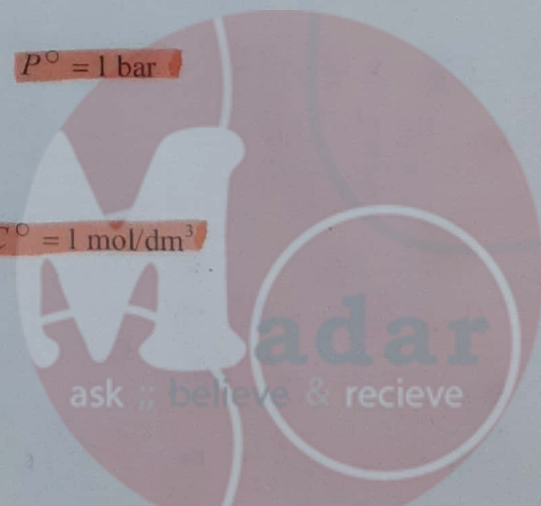
$$P^\circ = 1 \text{ bar}$$

Concentration

molarity

$$a_J = \frac{C_J}{C^\circ} \gamma_J = C_J \gamma_J$$

$$C^\circ = 1 \text{ mol/dm}^3$$



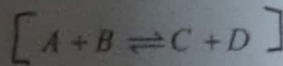
* exothermic $\Rightarrow$ reactant $\leftarrow$ product

* endothermic $\Rightarrow$ reactant $\rightarrow$ product

The Relation Between Equilibrium Constants

Activity coefficients must be evaluated at the equilibrium composition of the reaction mixture.

For example in molality terms

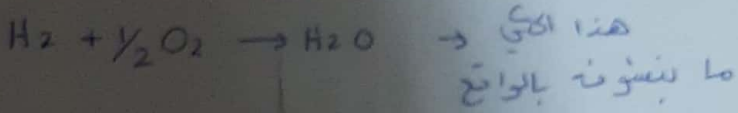


$$K = \frac{a_C a_D}{a_A a_B} = \frac{\left(\frac{b}{b^\circ} \gamma\right)_C \left(\frac{b}{b^\circ} \gamma\right)_D}{\left(\frac{b}{b^\circ} \gamma\right)_A \left(\frac{b}{b^\circ} \gamma\right)_B} = \frac{b_C b_D \gamma_C \gamma_D}{b_A b_B \gamma_A \gamma_B} = K_b K_\gamma$$

له في الغالب لانو K_γ تقريبا 1
بس اذا عندي قيم لا بناهناها.

كثافة على التركيز
كثافة على الـ γ

* معلومة مش مهمة :



هذا الكي ما ينشوفه بالواقع
لانو بدو وقت طويل لوبده يعني يعني يوم القيامة

What Affects the Equilibrium Constant?

ازعاج (تغير على الـ state)

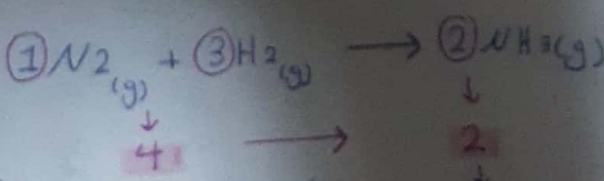
- Le Chatelier's principle: a system at equilibrium, when subjected to a disturbance, responds in a way that tends to minimize the effect of the disturbance.
- The value of $\Delta_r G^\circ$ and hence of K is **independent** of the **pressure** at which equilibrium is established

$$\left(\frac{\partial K}{\partial p}\right)_T = 0$$

لا يعني انو تأثير الضغط غير موجود الـ composition بتاثر

- Does not necessarily imply that the reaction mixture composition is independent of pressure!
- The equilibrium constant is **not affected** by the presence of a catalyst or an enzyme (a biological catalyst).
- Catalysts affect the rates of reaction but not their equilibrium composition.

ايه
تأثير على
تأثير على
تأثير على
تأثير على



(بيبي اصبح NH_3)
عندما بتاثر
الضغط
 $K_y = \frac{y_{NH_3}^2}{y_{N_2} y_{H_2}^3}$

له مغايلات الامونيا
تستعمل عند ضغط
(200-300) bar

يقبل الحجم اذا زيادة الضغط
راح على التفاعل يروح لـ
Forward rxn

* اذا بزييد الضغط
راح يقل الحجم على
نفس الـ
 $y = \frac{p_{ask}}{p_{total}}$

Effect of Temperature: van't Hoff's Equation

Le Chatelier's principle for the effect of temperature:

increased temperature favors the reactants in exothermic reactions.

increased temperature favors the products in endothermic reactions.

The van't Hoff equation is an expression for the slope of a plot of the equilibrium constant as a function of temperature

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$$

$$\frac{d \ln K}{d(1/T)} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R}$$

Beyond van't Hoff

The overall temperature influence on the equilibrium constant can be written as a product of three terms

$$K = K_0 K_1 K_2$$

$$K_0 = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_0^\circ}{RT_0}\right)$$

$$K_1 = \exp\left[\frac{\Delta_r H_0^\circ}{RT_0} \left(1 - \frac{T_0}{T}\right)\right]$$

$$K_2 = \exp\left[-\frac{1}{T} \int_{T_0}^T \frac{\Delta_r C_P^\circ}{R} dT + \int_{T_0}^T \frac{\Delta_r C_P^\circ}{R} \frac{1}{T} dT\right]$$

