Thermo Dynamics 2

Summer
2025/2026

Perpared By:

Haneen shaltaf

Dr:

Ali matar

madarju.com

lec 2 :

First law of thermodynamics :

$(\Delta U + \Delta KE + \Delta PE)_{sys} = Q - W - \Delta H$

($Q - W - \Delta H$ → interaction بين ال sys وال surr)

* Closed sys → $\Delta H = 0$ يعني $\Sigma \dot{m} h$
* adiabatic → $Q = 0$
* isolated → $Q = 0, W = 0, \Delta H = 0$
* No moving parts → $W = 0$

- open system → mass, energy, work
- closed system → Energy, work, no mass
- Isolated system → no energy, no work, no mass.

Entropy function behavior :

→ Entropy generation is always positive.

→ At eq in a closed system at constant U and V:

S → max , s → max

eq conditions :

1. Thermal eq $(T_L = T_V)$
2. Mechanical eq $(P_L = P_V)$
3. chemical potinal $(g_L = g_V)$

Ex 7.1-2 : بدنا نثبت انه $g_L = g_V$ *

$$\boxed{G = H - TS}$$

(H → kJ/kg ; T → K ; S → $\frac{kg}{kg \cdot K}$)

* $\boxed{A = U - TS}$

$\hat{H}_L , \hat{H}_V$ جيب.

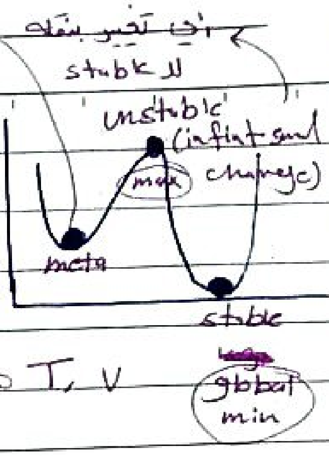
$\hat{S}_L , \hat{S}_V$ من الجداول → معطيات T و P

وبنحسب G_L و G_V

ولازم يطلعوا زي بعض

وبنقبل كل $\frac{kJ}{kg}$ ، فرق

(لازم يكون قيمة معينة finite
أقل منها ما يرجع للـ stable) . change



$d^2S < 0$ → maximum value of $\underline{S}$ → stable
$d^2S = 0$ → inflection point of S → metastable
$d^2S > 0$ → minimum value of S → un stable

* At eq in a closed system at constant T, V
  Helmhotz energy must be min.
  ↓
  $A = U - TS = \min$

* At eq in a closed system at constant T and P
  Gibbs energy must be min.

* At eq in an open system at constant T and P, must be min
  ↓
  Gibbs energy.

(*) دراسة الجدول من السلايدات مهم

* Pair of criterion must be satisfied to have stable phase:

① Thermal Stability criterion

Heat capacity at constant volume must be positive ← $C_V = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_V > 0$ → تغير internal T و energy at constant volume.

② Mechanical stability criterion:

Isothermal compressibility must be positive ← $K_T = \frac{-1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T > 0$ → $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T < 0$ → زيادة الضغط عكسية مع الحجم عند حرارة ثابتة

Lec 2:

molar Gibbs free energy of pure component
↳ Chemical potential (μ)

→ At constant T, P:

* $\mu_{phase1} > \mu_{phase2}$ → species will migrate to the lowest
* $\mu_{Phase 1} = \mu_{phase 2}$ → species can exist with equal probability in any of phases.

→ For pure species: chemical potential and molar free energy are synonymous.

→ For mixture → كل مكون له μ خاصة فيه

$dG = d\mu = -S\,dT + V\,dp$

* أعلى μ للصلب فالسائل فالغاز
* دراسة الرسمات

→ $\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_P = -S$ → العلاقة عكسية بين μ و T عند P ثابتة

→ $\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = V$ → علاقة طردية بين μ و P والحرارة ثابتة.

→ لو برسم μ مع T يكون الميل S وتناقص

$\Delta \mu = -S\ \Delta T$ → مهم

(arrows from the terms: وحدتها J/mol ; J/K.mol ; K)

* بنحسبها $\Delta \mu$ للـ (L) والـ (V)
والأقل هو الـ stable
فلاً لو الـ vapor أقل
يكون الـ vaporization is spontaneous.

$\Delta \mu = V_m\ \Delta P$ → Pa

$V_m = \frac{M}{\rho}$; M → molar mass kg/mol ; density ρ kg/m3

$\Delta \mu = \frac{M * \Delta P}{\rho}$

ونحسب لكل phase

Saturated liquid water at it's triple point ← steam tables المرجع ال *

$T_{tp} = 0.01\,C$

$P_{tp} = 0.6117\ kPa$

* مراجعة، ارسمه، معادلة، تعريف

$T_c = 373.95°C$ ← critical point for water *

$P_c = 22.06\ Mpa$

Equilibrium curve's meaning:

→ Vapor - liquid eq (VLE) ⟶ Slope gives the rate of change of the vapor pressure of the liquid with temprture

→ Vapor - Solid → " " " " " " " vapor pressure of the solid (sublimation pressure) with temprture

liquid - Solid → The inverse of the slope gives the change of melting temprture of the solid with pressure

---

* Clausius equation

اتحل $\left[\dfrac{dp^{sat}}{dT} = \dfrac{\Delta S^{sat}}{\Delta V^{sat}} \right.$

↳ بالمولات mol

* $\dfrac{\Delta S}{\Delta V} = \dfrac{\Delta H}{T\,\Delta V}$ → اتحل دائماً

الـ ... في ⇄ لما الماء بتحول سائل

* clapeyron equation

$\left[\dfrac{dp^{sat}}{dt} = \dfrac{\Delta H^{sat}}{T\,\Delta V^{sat}} \right.$ ⟶ $\Delta S^{sat} = \dfrac{\Delta H}{T}$

↳ بالتفصيل

↙ اتحل

Five Apple

Clausius Clapeyron equation:

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

kPa ← lnP مع $\frac{1}{T}$ → K

الميل $\frac{-\Delta H}{R}$; R → 8.314

لـ هذه المعادلة كانت
باقتراض ΔH ثابتة
وهي ليست ثابتة
بتغير مع الـ T
(تختفي) vanishes,
at the ciritial point

Estimation of latent Heat of Vaporization

- → T at Normal boiling point → Trouton's rule
  - → Riedel's equation
- → T other than normal boiling point → Watson's correlation

Trouton's rule:

$$\frac{\Delta h}{R\,T_{NBP}} = 10$$

Δh ← J/mol ; T_{NBP} → K ; R → 8.314 J/mol.K

Riedel's equation

$$\frac{\Delta h}{RT} = \frac{1.092(\ln(P_c) - 1.013)}{0.93 - T_{r\,NBP}}$$

P_c → bar ; $T_{r\,NBP}$ → $\frac{T}{T_c}$

Watson's correlation

$$\frac{\Delta h_2}{\Delta h_1} = \left[\frac{1 - T_{r_2}}{1 - T_{r_1}}\right]^{0.38}$$

T_{r_2} → T المطلوبة ; T_{r_1} → T_{NBP}

Pitzer's Acentric factor:

$$\omega = -1.0 - \log(P_r^{sat})_{T_r = 0.7}$$

ω

- For simple fluids (Ar, Kr, Xe) is zero
- Positive → all other fluids
- Negative → Quantum fluid (H_2, He, Ne)

lec 3:

→ $G = G^{IG} + G^{R}$ → Residual Gibbs energy

for ideal gas

→ at eq $G^R_L = G^R_V$

→ Fugacity (هوبيته) → كلما كانت عالية

يعني المادة مش مرتاحة بال phase تبعها.

$$f = P \exp\left[\frac{G^R}{RT}\right] = \phi P$$

وحدتها وحدة ضغط يعني بالظبط وحدة P تكون

ϕ: fugacity coeff ماله وحدة.

$$\phi = \exp\left[\frac{G^R}{RT}\right] \rightarrow \ln\phi = \frac{G^R}{RT}$$

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

*** Chemical equilibrium in terms of fugacity:**

$f^V = f^L$ ← أحكيها بخليني phases لل G^R تساوي

$\phi^V = \phi^L$ $G^R_L = G^R_V$ at eq

* تساوي f لل Phases هو دليل وشرط كافي للتوازن

ويصلح لـ pure or mixtur

* تساوي ϕ لل Phases هو حالة خاصة لل pure

فقط، ولا تنطبق على mixtur ← at low p

T-V الرسمة phase diagram.

* الخطوط خطوط تساوي ضغط (isobar)

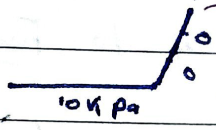
والأرقام المكتوبة عليها هي الـ error بين قيم الـ ideal gas وقيم steam tables.

* المنطقة المظللة هي الخطأ فيها أقل من 1% وبيتطبق عليها ideal gas منيح.

* الخطأ بزيد لما نزيد الضغط.

* مجرد ما وصلت الضغط الجوي صار الخطأ كبير
100 K Pa

* قيمة الضغط عند الخط هو يه شايلك من تحت



هنا الخط الضغط عليه 10 K Pa

وبنبلش نطلع من المنطقة المظللة وما ينطبق ideal gas.

*** Fugacity in the Ideal gas.** → ideal gas لل *

$G^R = 0$ → لأنه معناها G^R المتبقي بالنسبة لل Ref والي هو G^{IG}

f ← وعلى هذا الأساس لو نعوض بقانون

$f = P \exp(0) \rightarrow \boxed{f = P}$

$\phi = \frac{f}{P} = \exp(0) = 1$

* Relationship of Fugacity to the Gibbs energy.

بعد الاشتقاق رح نوصل لـ :

$$\ln\frac{f}{f_0} = \int_{P\to 0}^{P} \frac{V}{RT}\,dP \quad \text{(constant pressure)}$$

* هاي المعادلة ممتازة لأنها ما فيها G^R
وعملية أكثر منها، بس المشكلة

بدي V بدلالة P

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

$$\int V\,dP = PV - \int P\,dV$$

* مقارنة بين Gibbs energy و fugacity.

* ليش فضلنا fugacity عن G ؟

f	G
* Doesn't require a reference state	* Requires a reference state (عكس كل حد خط مرجع عنده فتختلف القيم)
* Has a simple value in the ideal gas state	* The value in the ideal gas state ($P\to 0$) approaches ($-\infty$) → وهاي عنا مشكلة معها بالرياضيات

* Roadmap to Fugacity:

Vapor →
- Equation of state (EOS)
- Corresponding state Theory (CSP)
- Tabular volumetric data → ما رح نناقشها.

liquid →
- EOS → مشتركة مع الغازات
- poynting

Solid → poynting مشتركة مع السائل.

* Poynting Equation: (liquid / solid)

$$\ln \frac{f}{f_0} = \int_{P_0}^{P} \frac{V}{RT}\, dp = \boxed{\frac{(P - P_0)}{RT} V}$$

$V(p)$ مش ثابتة V معتمدة على فرض

incompressable هنا الفرض انو

Poynting factor

↓

$$f = f_L \exp\left[\frac{(P - P^{sat}) V_L}{RT}\right]$$

$$f = \phi^{sat} P^{sat} \exp\left[\frac{(P - P^{sat})}{RT} V_L\right]$$

* فوق ال saturation

$P = P^{sat} \longrightarrow f = \phi^{sat} P^{sat} \rightarrow$ بيصفر الترم

Poynting vactor

* واذا كان الضغط قليل , pure comp

$\phi^{sat} = 1$

لانه هي ← $\phi_V = 1$ ideal gas

at eq and pure $\phi_V = \phi_L = 1$,

* حل Ex 7.4 / Ex 7.5 من الكتاب .

* EoS: (liquid / gas)

قمة بالاعادلة

$$\boxed{\ln \phi = Z - 1}$$

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

* حل Ex 7.7

The virial EoS :

* بنقدر نحدد Second virial coeff بسهولة من خلال معادلة بيتزر ، أمّا الثالثة والأعلى صعب تحديدهم.

* الرسمة :
- لمّا B=0 الحرارة بتكون Boyl's temp وعندها Z=1 بس مش معناه إنه هي ideal gas وهو لأنّه Attractive = Repulsive وبالغاز المثالي احنا بنفرض إنه ما في Molecular force أصلاً.
- B < 0 ← Z<1 (Attractive)
- B > 0 ← Z>1 (Repulsive)
وهذا معناه مش دائمًا Z أقل من واحد.

* Pitzer's correlations for second virial coeff.

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

(P → Pa, R → 8.314, T → K)

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

(ωB^1 ↓ التصحيح)

$$T_r = \frac{T}{T_c} \qquad P_r = \frac{P}{P_c}$$

$T_c = 674.096K$
$P_c = 220.64\ bar$
$\omega = 0.344$
for water — احفظ

$$B^0 = 0.083 - \frac{0.422}{T_r^{1.6}}$$

$$B^1 = 0.139 - \frac{0.172}{T_r^{4.2}}$$

* حل المثال

* ولا ننسى
$$\ln\phi = Z - 1$$
$$f = \phi P$$

* خطوات حل السؤال :

1) T_r / P_r 2) B_0 3) B_1

4) $\hat{B}$ 5) Z 6) B 7) V → $Z = \frac{PV}{RT}$

5) $Z = 1 + \hat{B}\frac{P_r}{T_r}$

6) $Z = 1 + \frac{BP}{RT}$ (P → Pa, RT → V, R = 8.314)

7) تطلع معي بال m^3/mol ولازم أحولها لـ m^3/kg فبقسم على MW = 18 g/mol → وما ننسى نحول لـ kg

واخيرًا بقابله بقيمة الـ V الموجودة بال • Steam

Five Apple

* Generalized compressibility factor

الرسمة بالسلايد ٣ أسماء العنوان و

1) Lee-Kesler

2) corrsbonding state theory.

* طريقة بنحسب فيها Z من خلال الرسمة

بعلم T_r و P_r بتقاطع وبطلع Z_0

وبجيبه بزوج للرسمة لشوف Z_1 للتصحيح

بعد ما نطلع Z_0 عشان $Z = Z_0 + w Z_1$

* وعندي بنفس الطريقة بدي أحسب ϕ من

خلال المعادلة $\log \phi = \log \phi^0 + w \log \phi'$

ϕ حسبت وإذا بدي f بـ $f = P\phi$

* وهيك وصلة الفكرة بالمعادلات بدي بقدر أحسب

Z بعلم T_r, P_r من معادلات Z وبقدر أحسب

ϕ بعلم T_r, P_r من معادلات ϕ.

* حل 7.8 / Ex7.13.

* Van der walls equation:

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

a → حل مشكلة، وحدتها $Pa \cdot (\frac{m^3}{mol})^2$ — فرض No molecular forces بالـ ideal gas

b → covolume (حجم الجزيئات)، وحدتها m^3/mol — وهيك حل مشكلة فرضه حجم الجزيئات صفر في الـ ideal gas.

+ كانت أول معادلة تجمعه على سائل وغاز مع بعض

* مشكلتها مش دقيقة جداً بالنسبة للواقع ، Qualitative منيحة

Quantitative مش منيحة

(العلاقة بين النقاط صح ، بس الأرقام فيها خطأ).

$$p = \frac{RT}{V}$$

* متى نطبق على قانون الغاز المثالي:

1) low pressure

2) high ~~pressure~~ Temp

* ولكن الافتراضات لبني عليها قانون الغاز المثالي:

1) The volume of molecules = 0

2) No Molecular forces between Molecules.

Five Apple

* Fugacity from cubic Equations of state :

* بدنا نحسب الـ fugacity وعنا ٣ طرق . (P const)

① vdw ← $A' = \frac{aP}{(RT)^2}$ / $B' = \frac{bP}{RT}$ ومنهم بنجيب معاملات معادلة Z

② SRK

③ PR

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

من جدول السلايدات ثمّ :

$$\ln\phi = \ln\frac{f}{P} = (Z-1) - \ln(Z-B')$$

ونحسب Φ و f

⊛ الاحتمالات اللي ممكن تطلع معي من المعادلة وبنطلعه الى 3 طرق :

1) 3 real roots → الأكبر بعتبره للـ vapor والأقل للـ Liquid والوسط بنهمله، وبنحسب f لكلّ حالة منهم وعليه :

- → $f^V = f^L$ (saturation) → والضغط هو vapor pressure
- → $f^V < f^L$ (super heated vapor)
- → $f^L < f^V$ (subcooled liquid)

وطبعًا بقدر أقارن بـ Φ لأنّه الضغط نفسه $\Phi = \frac{f}{P}$

2) 2 complex , 1 real → بقارن قيمة Z_{real} بالـ B' ← أقرب للـ B (liquid) / أقرب للـ 1 (vapor)

رح نمشي بالحل بالمعادلات من خلال الخطوات :

① نحدد T_c و P_c و ω للمادة :

② نحسب b ③ نحسب K ← $\sqrt{\alpha(T)}$ ← $a(T)$

④ نحسب A' و B'

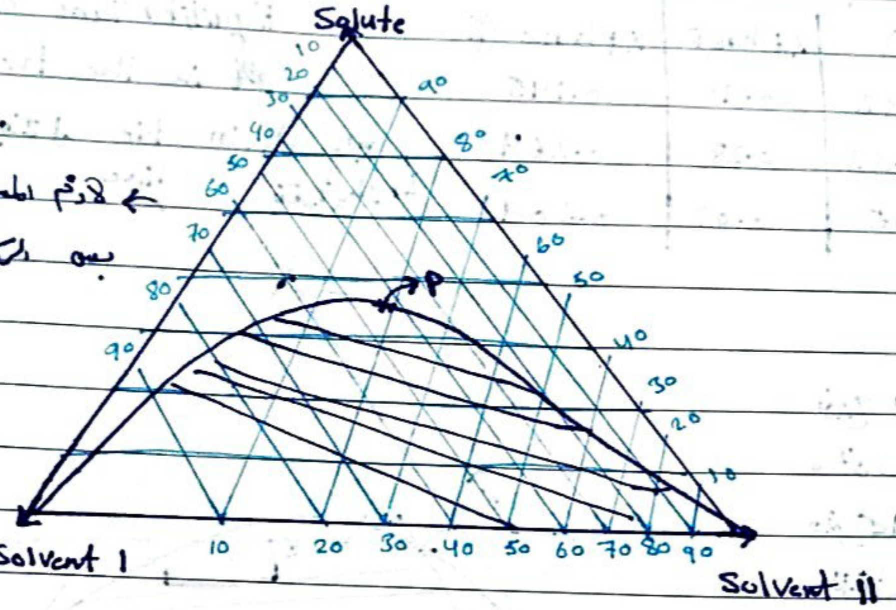
⑤ نطلع معادلة $Z^3 + a_2 Z^2 + a_1 Z + a_0 = 0$ حسب جدول المعاملات تبع الطريقة ونحسب قيم Z . ونقيّم الجذور كما في الأعلى.

⑥ نستخدم معادلة ln Φ لكلّ طريقة معادلتها ونقارن f حتى نعرف الـ state.

* دراسة الرسمة من السلايدات.

Ternary system:

← لازم المادة متشابهة
بين الاثنين تقريبية



* P → plait point (K = 1)

* فوق القبة Homo genous ، وتحتها Hetra

* نلاحظ ميل الخطوط تحت القبة positive

لأنه solvent 1 → tends to solvent ①

Ex 8.8 الحل:

① حساب Z لكل مادة

$$Z_{water} = \frac{10}{10+10.4+10.87} = 0.32$$

$$Z_{aa} = \frac{10.4}{10+10.4+10.87} = 0.33$$

$$Z_{mbiv} = \frac{10.87}{10+10.4+10.87} = 0.35$$

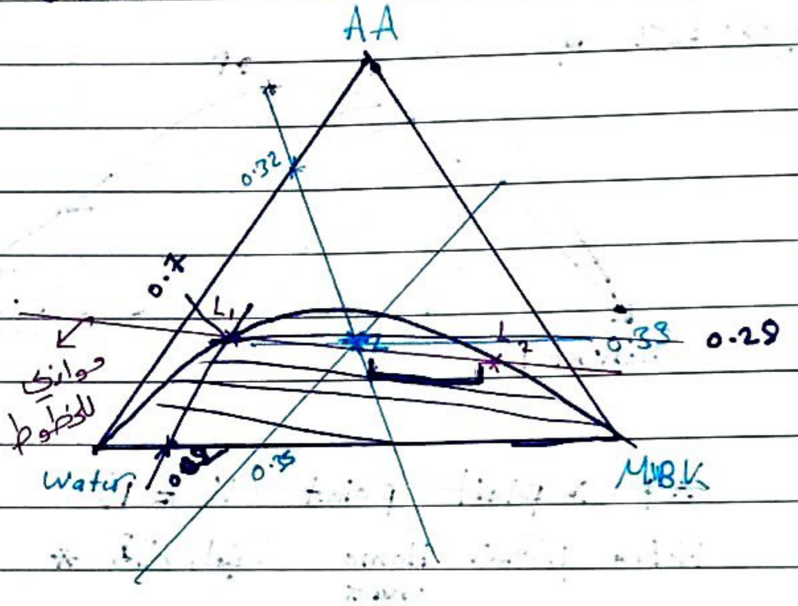
check $0.35 + 0.33 + 0.32 = 1$ ✓

② نرسم جدول

	Z	x Phase ①	x Phase ②
water	0.32	0.7	0.145
AA	0.33	0.28	0.264
MIBK	0.35	0.02	0.609

* بس يحكيلي بدي : Equilibrium compsition in the two phases ← بنحل للنقطة وبس tie line . نشتق L_1 / L_2

③ نروح للرسمة ونحدد نقطة Z ونشكلها موازي tie line الخطوط اللي قبلة ونحدد Z و L_1 و L_2 ونحل الجدول



④ calculate :

Phase (1)

water → L_1 = المسافة بين L_2 و Z / المسافة الكلية = $\frac{0.32 - 0.145}{0.7 - 0.145} = 0.32$

AA → $L_1 = \frac{0.33 - 0.264}{0.28 - 0.264} =$

MIBK → $L_1 = \frac{0.35 - 0.609}{0.02 - 0.609} =$

الأرقام مش منطقية عشان النقاط غير دقيقة فقط مثال

(lever rule)

Phase 2

water $L_2 = 1 - L_1$

AA $= L_2 = 1 - L_1$

MIBK $= L_2 = 1 - L_1$

→ to check L_2 = المسافة بين L_1 و Z / المسافة الكلية

$K = \frac{\text{تركيز Solute in phase ①}}{\text{تركيز Solute in phase ②}}$

lec 6:

VLE Calculations →
- → easy and Straight forward (معطى T)
  - Bubble-P (X معطى)
  - Dew-P (Y معطى)
- → Hard and trial and error solution (معطى P)
  - Bubble-T
  - Dew-T
- → Hardest → Flash.

Raoult's law:

$y_i P = x_i P_i^{vap}(T)$

→ مناسب لمّا المواد متشابهة بـ:

1. size
2. shape
3. chemical enteraction

و P قليلة عشان أقدر أحكي ideal gas.

* ممكن يسأل راولز مناسب ولا لا؟ نعم لأنه ←

Example (Bubble P)

Comp	x_i	A	B	C	P^*	$x_i P^*$	$y_i = \frac{x_i P^*}{P}$
					$= \exp\left[A - \frac{B}{T+C}\right]$ (T → K)		
						P = المجموع	مجموع ①

* حتى أتأكد لازم P بين أعلى P^* وأقل P^*
* مجموع Y يساوي ①
* قيم K_i على الأقل وحدة أقل من واحد والثانية أكثر من واحد.

$K = \frac{Y}{X}$

⋮	—
⋮	—
⋮	—

$\alpha_{12} = \frac{K_1}{K_2}$

$\alpha_{13} = \frac{K_1}{K_3}$

$\alpha_{23} = \frac{K_2}{K_3}$

$0.95 < \alpha < 1.05$

* بقدر أحكم سهل الفصل أو لا. لو α → كبيرة سهل.

Example (Dew - P)

component	y_i	A	B	C	P^*	$\frac{y_i}{P_i^*}$ (قبل ضرب)	$x_i = \left(\frac{y_i}{P_i^*}\right) * P$

$P =$ مقلوب المجموع

∝ ما تفرق عشان هي بس نقص عن الحرارة، الحرارة نفسها
باقي الشروط كلها نفسها. عشان نتأكد لو صح.

lec 7 :

* معنا P وما معنا T

Bubble -T :

① $T = \frac{B}{A - \ln P^{v.p}} - C$ → فقط مادة بترجي

$P = P^{v.p}$ ✓

② $T = \sum X_i T_i$ → T → intial guess.

component	X_i	A	B	C	P^*_i	$X_i P^*_i$	$Y_i = \frac{X_i P^*_i}{P}$
.							اللي بالسؤال
,							مشـ اللي قبل
,							

P = المجموع

$Y = 1$ ؟ مقارنة مع P بالسؤال

لم مقبول لحد واحد بالأمد

← ما طلع قريب من الواحد لحد واحد بالأمد ؟

رح نختار أول مادة مفتاحية ونقسم P^* تبعتها على مجموع y وتتخذه مرجع ونرجع نحسب T
(Key comp)

$T = \frac{B}{A - \ln P^{v.p}} - C$ (لكل الأشياء للمادة المفتاحية

→ T صار معي جديدة

بحلها جدول مبني عليها.

$\exp\left[A - \frac{B}{T + C}\right]$

comp	X_i	A	B	C	P^*	$X_i P^*$	$Y = \frac{X_i P^*}{P}$ بالسؤال

P^* ← إعادة حساب كل الـ P_i الجديدة.

وهكذا حتى $|1.0 - \Sigma y|$

< 0.0001

Dew - T :

① $T = \frac{B}{A - \ln p} - C$ → لكل مادة

② $T = \sum y T$ (الفرض, لا, ك)

comp	y_i	A	B	C	p^*	y/p^*	$x_i = \frac{y}{p^*} * (P)$

(P) ← بالسؤال

y/p^*: مقلوب المجموع ونقارنه بضغط السؤال

x_i: مجموع الـ X لازم تساوي واحد لحد فرق ١ بالألف.

لو لا ؟

رح نضرب p^* للـ Key comp بالـ $\sum x$ ونرجع نحسب T ونرجع كل.

$$PB = \sum x p^*$$

$$PD = \frac{1}{\sum \frac{y}{p^*}}$$

ص٢٩١

Ex: $T = 323.15\ K$

$P = 1025\ kPa$

comp.	z	P^* (kPa)	K_i $\left(\frac{P^*}{P}\right)$	$K_i - 1$
propane	0.5	1681.4	1.6404	0.6404
i-butane	0.25	674.2	0.6578	-0.3422
n-butane	0.25	492.63	0.4806	-0.5194

$z(K_i-1)$	$\frac{z_i(K_i-1)}{1+V(K_i-1)}$	$x_i = \frac{z_i}{1+V(K_i-1)}$	$y_i = \frac{z_i K_i}{1+V(K_i-1)}$
0.3202	0.2588	0.4041	0.6629
-0.08555	-0.09797	0.2863	0.1883
-0.1299	-0.16098	0.3096	0.1484
Sum	0.00808	1	1.0001

(FF) eq.:

$$\frac{z_1(K_1-1)}{1+V(K_1-1)} + \frac{z_2(K_2-1)}{1+V(K_2-1)} + \frac{z_3(K_3-1)}{1+V(K_3-1)}$$

by derivation

$\alpha V^2 + \beta V + \gamma = 0$ ← $0.1138 V^2 - 0.325 V + 0.1048 = 0$

→ $V = \boxed{0.3705}$

~~$V = 2.4853$~~ ($0 < V < 1$)

$\alpha = (K_1-1)(K_2-1)(K_3-1) = \boxed{0.1138}$

$\beta = (K_1-1)(K_2-1)(z_1+z_2)$
$+ (K_1-1)(K_3-1)(z_1+z_3)$
$+ (K_2-1)(K_3-1)(z_2+z_3) = \boxed{-0.3250}$

$\gamma = z_1(K_1-1) + z_2(K_2-1) + z_3(K_3-1) = \boxed{0.1048}$

Five Apple

To check

1. z betwen x and y ✓

2. The sum of x and y should be 1 ✓
   (slight defference due to rounding)

3) we have $K > 1$ and $K < 1$ ✓

4. Sum of $\frac{z_i(K_i - 1)}{1 + V(K_i - 1)}$ shoud be zero ✓
   (slight defference due to rounding)

5. $0 < V < 1$ ✓

$PB = \sum z P^* = 1132.4075$ Kpa

$PD = \frac{1}{\sum \frac{z}{P^*}} = 850.5851$ Kpa

6. $PD < P < PB \rightarrow 850.5851 < 1025 < 1132.4075$ ✓
   can be flushing (mixture).

$\alpha_{12} = \frac{K_1}{K_2} = 2.4939$

$\alpha_{13} = \frac{K_1}{K_3} = 3.4110$

$\alpha_{2,3} = \frac{K_2}{K_3} = \boxed{1.3686}$ → Alpha is not $0.95 \leq \alpha \leq 1.05$

yes we can use distilation to separate. but it won't be very easy becouse it's close

Five Apple

$$RT \ln \gamma_1 = g^{ex} = \left(\frac{\partial N g^{ex}}{\partial N_1}\right)_{T,P,N_2} \qquad \frac{g^{ex}}{RT} = A x_1 x_2$$

$$RT \ln \gamma_1 = \left(\frac{\partial N A x_1 x_2 RT}{\partial N_1}\right)_{T,P,N_2}$$

$$\cancel{RT} \ln \gamma_1 = A \cancel{RT} \left(\frac{\partial N x_1 x_2}{\partial N_1}\right)_{T,P,N_2}$$

$$\ln \gamma_1 = A\left(\frac{\partial \cancel{N}\left(\frac{N_1}{\cancel{N}}\right)\left(\frac{N_2}{N}\right)}{\partial N_1}\right)_{T,P,N_2} \qquad x_1 = \frac{N_1}{N_1+N_2}$$

$$\ln \gamma_1 = A\left(\frac{\partial N_1 N_2/(N_1+N_2)}{\partial N_1}\right)_{T,P,N_2} \qquad x_2 = \frac{N_2}{N_1+N_2} \qquad N = N_1 + N_2$$

$$= A\left(\frac{(N_1+N_2)N_2 - N_1N_2}{(N_1+N_2)^2}\right) = A\left(\frac{\cancel{N_1N_2} + N_2^2 - \cancel{N_1N_2}}{(N_1+N_2)^2}\right)$$

$$= A\left(\frac{N_2^2}{(N_1+N_2)^2}\right) = \boxed{A x_2^2}$$

$$\ln \gamma_2 = A\left(\frac{\partial N_1 N_2/(N_1+N_2)}{\partial N_2}\right)_{T,P,N_1} = A\left(\frac{(N_1+N_2)N_1 - N_1N_2}{(N_1+N_2)^2}\right)$$

$$= A\left(\frac{N_1^2}{(N_1+N_2)^2}\right) = \boxed{A x_1^2}$$

(G-D)

$$x_1\left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_1}\right) + x_2\left(\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_1}\right) \overset{?}{=} 0$$

$$A x_1\left(\frac{\partial x_2^2}{\partial x_1}\right) + A x_2\left(\frac{\partial x_1^2}{\partial x_1}\right) \overset{?}{=} 0$$

$$\to A x_1\left(\frac{\partial (1-x_1)^2}{\partial x_1}\right) = 2(1-x_1) * -1 \cdot A x_1 = \boxed{-2 A x_1 x_2}$$

$$A x_2\left(\frac{\partial x_1^2}{\partial x_1}\right) = \boxed{2 A x_1 x_2}$$

$$2 A x_1 x_2 - 2 A x_1 x_2 = 0 \checkmark$$

Consistent

[redacted]

$$\ln \gamma_1 = A x_1^2$$
$$\ln \gamma_2 = A x_2^2$$

$$x_1 \left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_1} \right) + x_2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_1} \right) \stackrel{?}{=} 0$$

$$A x_1 \left(\frac{\partial x_1^2}{\partial x_1} \right) = \boxed{2 A x_1^2}$$

$$A x_2 \left(\frac{\partial x_2^2}{\partial x_1} \right) = A x_2 \left(\frac{\partial (1 - x_1)^2}{\partial x_1} \right) = A x_2 \cdot -2(1 - x_1) = \boxed{-2 A x_2^2}$$

$$2 A x_1^2 - 2 A x_2^2 \neq 0$$

Not consestant

$$\ln \gamma_1 = A x_2^2$$
$$- \ln \gamma_2 = A x_1^2$$

$$\ln \left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right) = A x_2^2 - A x_1^2$$

$$\gamma_1 = \frac{x_1 P}{x_1 P^*} = \frac{P}{P_1^*}$$

$$\gamma_2 = \frac{P}{P_2^*}$$

$$\frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \frac{P_2^*}{P_1^*} = 0$$

$$\gamma_1 = \frac{x_1 P}{x_1 P^*}$$

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

γ_1

lec 10:

Notation of Chemical Reactions.

* ح نحوّل المعادلة من سهم لـ =
المتفاعلات بتصير سالبة، النواتج موجبة

ν for inert $= 0$

Ex1:

$CO + \frac{1}{2} O_2 \rightleftarrows CO_2$ (التفاعل الوحيد من تفاعلات الاحتراق ما بطلع ماء)

$CO_2 - CO - \frac{1}{2} O_2 = 0$

$\nu_{CO_2} = 1$

$\nu_{CO} = -1$

$\nu_{O_2} = -\frac{1}{2}$

Ex2:

$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightleftarrows H_2O$ (التفاعل الوحيد من تفاعلات الاحتراق ما بطلع CO_2)

$H_2O - H_2 - \frac{1}{2} O_2 = 0$

$\nu_{H_2O} = 1$

$\nu_{H_2} = -1$

$\nu_{O_2} = -\frac{1}{2}$

---

* لأكثر من معادلة بحل نفس الطريقة
ونكتبهم بـ matrix.

Ex:

$-C_6H_6 - 3H_2 + C_6H_{12} = 0$

$-C_6H_6 - 3H_2 + C_5H_9CH_3 = 0$ →

$-C_6H_{12} + C_5H_9CH_3 = 0$

C_6H_6	H_2	C_6H_{12}	$C_5H_9CH_3$	
-1	-3	1	0	Rxn1
-1	-3	0	1	Rxn2
0	0	-1	1	Rxn3

Five Apple

لهذا النظام من المعادلات لازم نعرف رتبة المصفوفة
The rank of the matrix.

رتبة المصفوفة = عدد المعادلات المستقلة (independent)

How ?

مثال:

Pivot row لأول
بدنا نصفر كل شي يسار ال Pivot في العمود السابق

$$\begin{bmatrix} 2 & 5 & 4 & 1 \\ 3 & 6 & 0 & 2 \\ 4 & 7 & 8 & 1 \end{bmatrix}$$

خلال واجب التصفير
No zeros in rows → All reaction are independent and The rank = Number of rows

---

Molar extent of reaction:

→ $\xi = \frac{n_j - n_{j,0}}{v_j}$ → عدد المولات الابتدائي
مش شرط قيمتها بين صفر وواحد.
n_j عدد المولات عند أي زمن
v_j stich.-

→ at $t = 0$ $\xi = 0$

↳ $n_j = \xi v_j + n_{j,0}$
↳ mole numbers.

* conversion $X = \frac{n_{j0} - n_j}{n_{j0}}$
محصورة قيمته من صفر لواحد وهاد
أحسن بس هو مش معرف غير عند limiting او O/P, مشكلة.

* mole fraction from extent of reaction

$$y_j = \frac{n_{j,0} + v_j \xi}{\sum n_{j,0} + \sum v_j \xi}$$

Ex:
$CH_4 + H_2O \rightleftarrows CO + 3H_2$
$n_{j,0}(CH_4) = 2$ mol
〃 $H_2O = 1$ mol
〃 $CO = 1$ mol
〃 $H_2 = 4$ mol

→

① كتابة المعادلة
بعد التحويل من جهة
لـ يساوي.

$CO + 3H_2 - CH_4 - H_2O = 0$

② $\sum \nu = 1 + 3 - 1 - 1 = 2$

③ $\sum_j n_{j,0} = 2 + 1 + 1 + 4 = 8$

④ نطبق القانون لكل مادة

$$y_j = \frac{n_{j,0} + \nu_j \varepsilon}{\sum n_{j0} + \sum \nu_j \varepsilon}$$

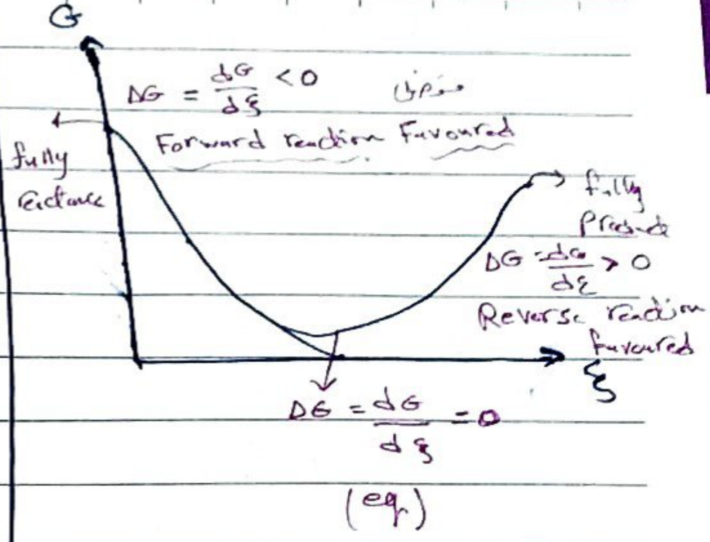
$$y_{CH_4} = \frac{2 - \varepsilon}{8 + 2\varepsilon}$$

$8 + 2\varepsilon$ ← ثابت للكل.

$$y_{H_2O} = \frac{1 - \varepsilon}{8 + 2\varepsilon}$$

$$y_{H_2} = \frac{4 + 3\varepsilon}{8 + 2\varepsilon}$$

$$y_{CO} = \frac{1 + \varepsilon}{8 + 2\varepsilon}$$



Extent of reaction, for multiple reactions:

$$n_j = n_{j_o} + \sum_i \sum \nu \, \varepsilon_i$$

$$y_j = \frac{n_{j,o} + \sum_{i=1}^{R} \nu_{ij} \, \varepsilon_i}{\sum n_o + \sum_i \nu_i \, \varepsilon_i}$$

EX:

$$CH_4 + H_2O \rightleftarrows CO + 3H_2$$

$$CH_4 + 2H_2O \rightleftarrows CO_2 + 4H_2$$

$n_o (CH_4) = 2$

$H_2O = 3$] → دا أعطانا / الباقي نعين صفر

(1) $-CH_4 - H_2O + CO + 3H_2 = 0$

(2) $CO_2 + 4H_2 - CH_4 - 2H_2O = 0$

CH_4	H_2O	CO	CO_2	H_2	ν_i
-1	-1	1	0	3	2
-1	-2	0	1	4	2

(→ ν_i: حاصل الجمع)

(3) $\sum n_o = 2 + 3 = 5$

(4) نعوض على القانون

$$y_j = \frac{n_{j,o} + \nu_1 \varepsilon_1 + \nu_2 \varepsilon_2}{\sum n_o + \sum \nu_1 \varepsilon_1 + \sum \nu_2 \varepsilon_2}$$

$$y_{CH_4} = \frac{2 - \varepsilon_1 - \varepsilon_2}{5 + 2\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2}$$

$$y_{H_2O} = \frac{3 - \varepsilon_1 - 2\varepsilon_2}{5 + 2\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2}$$

$$y_{CO} = \frac{\varepsilon_1}{5 + 2\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2}$$

$$y_{CO_2} = \frac{\varepsilon_2}{5 + 2\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2}$$

$$y_{H_2} = \frac{3\varepsilon_1 + 4\varepsilon_4}{5 + 2\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2}$$

Five Apple